OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON DAMPFFÖRMIGEN UND FESTEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN IM VAKUUMULTRAVIOLETT

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Physik

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Ernst-Eckhard Koch

aus

Preßburg

München

April 1972

OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON DAMPFFÖRMIGEN UND FESTEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN IM VAKUUMULTRAVIOLETT

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Physik

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Ernst-Eckhard Koch

aus

Preßburg

München

April 1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1.Berichterstatter: Prof. Dr. J. Brandmüller
2.Berichterstatter: Prof. Dr. W. Rollwagen

Tag der mündlichen Prüfung: 20.6.1972

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Ultraviolett- und Vakuumultraviolett-Spektroskopie an mehratomigen organischen Molekülen und Molekülkristallen	3
2.1 Theoretische Fragestellungen	3
2.2 Zusammenhang mit bisher durchgeführten Experimenten	4
2.3 Vergleich Gas - Festkörper, Anisotropieuntersuchungen am Einkristall	6
3. Vakuumultraviolett-Monochromator für Synchrotronstrahlung	8
3.1 Strahlführung	8
3.2 Aufbau und besondere Eigenschaften	9
4. Durchführung der Experimente	12
4.1 Zusammenhang zwischen Meßgrößen und optischen Konstanten	12
4.1.1 Absorption an Gasen	12
4.1.2 Reflexionsexperimente, Kramers-Kronig Analyse	13
4.2 Absorptionsexperimente an Gasen	14
4.3 Reflexionsexperimente an Aufdampfschichten fester Gase	16
4.4 Anisotropieexperimente an Einkristallen	17
4.5 Detektoren, Filter, Referenz, Elektronik	18
4.5.1 Detektoren, Filter	18
4.5.2 Elektronik, Referenz	19
4.6 Fehler der Messungen	20
4.6.1 Absorptionsmessungen	20
4.6.2 Reflexionsmessungen	21
5. VUV Spektren aromatischer Kohlenwasserstoffe	23
5.1 Benzol	23
5.1.1 Absorptionsspektrum von dampfförmigem Benzol, Meßergebnisse, Vergleich mit anderen Messungen	23
5.1.2 Reflexionsspektrum von festem Benzol, Meßergebnisse, Vergleich mit anderen Messungen	27
5.1.3 Diskussion des Absorptionsspektrums	28
5.2 Naphthalin	34
5.2.1 Absorptionsspektrum von dampfförmigem Naphthalin, Meßergebnisse, Vergleich mit anderen Messungen	35
5.2.2 Diskussion des Absorptionsspektrums	38

Seite

5.3 Anthrazen 42
5.3.1 Absorptionsspektrum von dampfförmigem Anthrazen, Meßergebnisse, Vergleich mit anderen Messungen 43
5.3.2 Diskussion des Absorptionsspektrums 44

6. Anisotropieuntersuchungen an Anthrazen 46
6.1 Kristallstruktur 46
6.2 Zur Lichtabsorption in Molekülkristallen 47
6.3 Präparation der Proben 50
6.4 Meßergebnisse 51
6.5 Diskussion der Ergebnisse 53
6.5.1 Kramers-Kronig Analyse 53
6.5.2 Interpretation der Spektren 54

7. Zusammenfassung 60

8. Anhang 63
8.1 Defokussierungskurven 63
8.2 Primärspektren des Monochromators 64
8.3 Gruppentheoretische Bezeichnungen für Molekülorbitale 64

9. Literaturverzeichnis 67

1. Einleitung

Ein wesentlicher Teil unserer heutigen Kenntnisse über Moleküle und ihre Struktur beruht auf optischen Untersuchungen. Ähnlich wie bei atomaren Systemen geben Absorptions- und Emissionsvorgänge Auskunft über die verschiedenen Energiezustände eines Moleküls. Die Gesamtenergie solcher Zustände setzt sich dabei aus der Energie der Elektronen sowie der Schwingungs- und Rotationsenergie des Moleküls zusammen.

Anregungen der Rotationen und Schwingungen des Moleküls erfolgen durch Strahlung im Mikrowellen- und Infrarotbereich. Hier hat in den letzten Jahren die Anwendung des Lasers als intensive Lichtquelle eine erhebliche Erweiterung der experimentellen Möglichkeiten durch die Untersuchung der Ramanstreuung gebracht, so daß heute eine große Zahl von zuverlässigen Informationen über die Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen im elektronischen Grundzustand vorliegt.

Im Ultraviolet (UV) und Vakuumultraviolett (VUV) ist die Anregung von Elektronenübergängen verbunden mit der gleichzeitigen Schwingungs- und Rotationsanregung möglich. Hier fehlen für mehratomige Moleküle ausführliche Untersuchungen. Der Grund dafür liegt zu einem wesentlichen Teil darin, daß dieser Spektralbereich experimentell schwer zugänglich ist. Materialien, die Strahlung im fernen UV durchlassen, sind praktisch nicht vorhanden und solche mit Reflektivitäten von mehr als 10 % sind sehr selten. Daneben stellte die Frage geeigneter Lichtquellen bei fast allen Untersuchungen in diesem Spektralbereich ein Problem dar.

Die Synchrotronstrahlung mit ihrem intensiven Kontinuum vom Infraroten bis zum Röntgengebiet und mit einem hohen Grad an Polarisation der Strahlung erlaubt es, optische Untersuchungen in dem gesamten Spektralbereich des VUV (2000 Å bis 2 Å) fast uneingeschränkt durchzuführen. Nachdem zunächst hauptsächlich in den fünfziger Jahren die charakteristischen Eigenschaften dieser Lichtquelle untersucht worden sind, wurde die Synchrotronstrahlung in den darauffolgenden Jahren fast ausschließlich für Absorptionsuntersuchungen an einfachen atomaren Gasen sowie für Absorptions-, Reflexions- und Photoemissionsuntersuchungen an Festkörpern benutzt. Auf beiden Gebieten, der Atom- und Festkörperphysik, sind durch die Verwendung der Synchrotronstrahlung als Lichtquelle in Verbindung mit geeigneten spektroskopischen Methoden eine Vielzahl von neuen und zum Teil überraschenden Ergebnissen gewonnen worden. In den Atomspektren fand man beispielsweise bei der Anregung von Elektronen innerer Schalen erhebliche Abweichungen von dem im Röntgengebiet typischen "Sägezahnverhalten" der Absorption, einen verzögerten Einsatz der Absorption bestimmter Übergänge auf Grund einer Potentialbarriere, sowie Autoionisations- und Rydbergzustände im Bereich der Kontinuumsabsorption. Bei Festkörperuntersuchungen an festen Edelgasen und Alkalihalogeniden wurden Exzitonenserien beim Einsatz der Absorption von

Valenz- und Rumpfanregungen gefunden. Bei den leichten Metallen traten beim Einsa der Absorption der äußeren Rumpfniveaus Singularitäten an den Absorptionskanten a die man nur in einer Mehrelektronennäherung verstehen kann.

In vieler Hinsicht nehmen mehratomige Moleküle eine Mittelstellung zwischen Atom und Festkörper ein. Die Kenntnis ihrer elektronischen Spektren scheint z.B. von großer Bedeutung für die Interpretation von bestimmten Festkörperspektren zu sein Die vorliegende Arbeit stellt einen ersten Schritt dar, die Absorptionsspektren mehratomigen Moleküle im Bereich des fernen UV und VUV mit Hilfe der Synchrotron- strahlung systematisch zu untersuchen. Ergänzend sollten zu Messungen am freien Molekül Untersuchungen an Molekülkristallen treten, die in der einfachsten Näheru noch als ein geordnetes Gas behandelt werden können.

Bei unseren Experimenten haben wir uns im Rahmen dieser Arbeit auf die Untersuchu der Valenzelektronenanregungen der einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffe Benz (C_6H_6), Naphthalin ($C_{10}H_8$) und Anthrazen ($C_{14}H_{10}$) im Bereich von Photonenenergien von 4 bis 35 eV (3000 Å bis 350 Å) beschränkt. Die Wahl des Spektralbereichs sowi die Auswahl dieser Moleküle, die Grundbausteine zahlreicher komplizierter organis Verbindungen sind, geschah unter den folgenden Gesichtspunkten:

Erstens sollte von experimenteller Seite ein Beitrag zu theoretischen Fragestellu gen, wie der Theorie des Benzolspektrums und anderer aromatischer Kohlenwasserst unter Einschluß der Anregung aller Valenzelektronen (π- und σ-Elektronen), geliefe werden. Zweitens sollten die bisher vorliegenden Absorptionsdaten geprüft und in hochenergetischen Bereich erweitert werden. Wir strebten dabei höhere Auflösung gesamten Spektralbereich zusammen mit photoelektrischer Registrierung an. Damit eine Bestimmung der relativen Oszillatorstärken möglich. Drittens sollten die Sp tren von Gas und Festkörper verglichen werden, wodurch z.B. Rydbergzustände erka werden können. Anisotropieuntersuchungen am Einkristall ermöglichen die Polarisa richtungen einzelner Molekülbanden festzustellen sowie den Einfluß des Kristallf auf einzelne Molekülübergänge zu studieren.

Im Kapitel 2 gehen wir auf einzelne dieser Punkte wegen ihrer Bedeutung genauer und stellen einführend in den Themenkreis der Arbeit gleichzeitig einige Begriff bereit, die bei der Diskussion der Spektren nützlich sind. Der speziell für Ex- perimente mit Synchrotronstrahlung entwickelte Monochromator wird in Kapitel 3 beschrieben. Im Kapitel 4 werden die experimentellen Methoden dargestellt. Kapit behandelt die Ergebnisse und Diskussion der Messungen an dampfförmigem Benzol, Naphthalin und Anthrazen sowie an polykristallien Aufdampfschichten von Benzol. Anisotropieexperimente an Anthrazeneinkristallen werden im Kapitel 6 beschrieben und diskutiert.

2. Ultraviolett- und Vakuumultraviolett-Spektroskopie an mehratomigen organischen Molekülen und Molekülkristallen

2.1 Theoretische Fragestellungen

Für die theoretische Molekülphysik ist der Vergleich mit optischen Experimenten, die Interpretation der beobachteten Übergangsenergien etc., ein entscheidender Test für die Richtigkeit einer Theorie oder Rechnung. Das Benzolmolekül ist das einfachste zyklische mehratomige Molekül und war deshalb Gegenstand zahlreicher intensiver Studien. Es nimmt dabei eine ähnliche Stellung ein wie das Wasserstoffmolekül bei der Interpretation und theoretischen Behandlung der Spektren zweiatomiger Moleküle. Die näherungsweise Behandlung der Elektronenniveaus für Benzol findet man dementsprechend auch schon in elementaren Lehrbüchern[1].

Im Grundeist die Quantenmechanik großer mehratomiger Moleküle, wie z.B. die der aromatischen Kohlenwasserstoffe (KW), die gleiche wie die der Atome. In beiden Fällen werden die Eigenschaften des Systems durch die Lösungen der Schrödingergleichung beschrieben. Wie man aber von Rechnungen für größere Atome weiß, ist schon die näherungsweise Lösung der Schrödingergleichung sehr schwierig. Die theoretische Behandlung mehratomiger Moleküle ist ein kompliziertes Vielteilchenproblem. Abweichend von der einfachen Wasserstoffnäherung muß man bei der Absorption der Strahlung durch die Valenzelektronen neue Modelle entwickeln, da das gemittelte elektrische Feld von Kernen und Elektronen in den äußeren Regionen der Moleküle erheblich vom Coulombfeld abweicht. Dabei können Einelektronenmodelle nur ein erste grobe Näherung sein. Speziell für einfache KW sind viele Methoden vorgeschlagen worden, um unter Ausnutzung der Symmetrie des Problems Näherungslösungen mit hinreichender Genauigkeit zu erhalten. Dabei hat der Einsatz von Großrechenanlagen viel zur Verbesserung der Genauigkeit und Allgemeingültigkeit der Lösungen beigetragen und das Interesse an den Elektronenspektren mehratomiger Moleküle neu belebt[2,3,4,14]. Bis zu einem gewissen Grade sind dabei die Regelmäßigkeiten und bemerkenswerten Ähnlichkeiten der bisher vorliegenden Spektren erklärt, ohne daß es gelungen wäre, die Anregungsenergien und Intensitäten auf Grund von ab initio Rechnungen allein mit einer Theorie, die weitgehend auf empirische Parameter verzichtet, in ihren Einzelheiten richtig zu beschreiben. Insbesondere stellt die Berücksichtigung stark gebundener Valenzelektronen, z.B. σ-Elektronen, ein schwieriges Problem dar. Abweichungen vom Bild voneinander unabhängiger Elektronen, wie z.B. Effekte auf Grund der Austauschwechselwirkung sowie Zweielektronenanregungen sind zu berücksichtigen. Schließlich ist insbesondere bei aromatischen KW das Auftreten von kollektiven Schwingungen der Elektronen, ähnlich den kollektiven Plasmaschwingungen des Elektronengases in Festkörpern, mehrfach diskutiert worden[14,70]. Zur Klärung solcher Fragen stellen Absorptionsmessungen ein entscheidendes Grundexperiment dar.

2.2 Zusammenhang mit bisher durchgeführten Experimenten

Die aromatischen KW waren wegen ihrer Bedeutung als Grundbausteine zahlreicher komplizierter organischer Verbindungen auch Gegenstand ausführlicher experimenteller Untersuchungen. Die Bindungsverhältnisse dieser ebenen Moleküle werden weitgehend durch den sp^2-Hybridzustand des Kohlenstoffs bestimmt[5]. Anschaulich gesprochen treten von den vier Valenzelektronen ($2s^2\ 2p^2$) des Kohlenstoffs drei zu fast gleichwertigen sp^2-Hybridbahnen zusammen, um in Verbindungen maximale Überlappung mit den Nachbaratomen zu erreichen (Abb. 1). Diese Orbitale liegen in einer Ebene und bilden untereinander einen Winkel von 120°. Sie sind symmetrisch bei Spiegelung an der Molekülebene, man bezeichnet sie als σ-Orbitale. Das verbleibende vierte Elektron befindet sich im Molekül auf einem sogenannten π-Orbital, das antisymmetrisch ist zur Ebene, die durch die σ-Elektronen bestimmt wird. Im Gegensatz zu den σ-Elektronen sind die π-Orbitale delokalisiert. Andere mögliche Hybridzustände des Kohlenstoffs führen zu Bindungsverhältnissen wie bei der Reihe der Alkane (C_nH_{2n+2}, sp^3-Hybrid, reine σ-Bindungen) oder der Reihe der Alkine (C_nH_n, sp-Hybrid). Bei den Alkenen (C_nH_{2n}) liegen im wesentlichen die gleichen Bindungsverhältnisse vor wie bei den aromatischen KW.

Die bisher bekannten Elektronenspektren solcher KW sind bis auf wenige Ausnahmen an Lösungen gemessen worden[6]. Dadurch ist der zugängliche Spektralbereich begrenzt, weil es im fernen UV und VUV keine transparenten Lösungsmittel gibt. Die Lösungsspektren ermöglichen deshalb nur die Untersuchung der Elektronenanregungen bei niedrigen Energien. Messungen von Elektronenenergieverlusten schneller Elektronen bei inelastischer Streuung an Moleküldämpfen haben den experimentell zugänglichen Energiebereich erweitert. Solche Energieverlustmessungen an Kohlenwasserstoffmolekülen zeigten eine Fülle von teilweise scharfen Strukturen auch für Photonenenergien $\hbar\omega > \sim 6$ eV[7,8,9]. Die gegenüber optischen Experimenten schlechtere Auflösung setzt neben experimentellen Schwierigkeiten, aus dem Verlauf der Verlustfunktion den Verlauf des Absorptionsquerschnitts zu bestimmen, dieser Methode jedoch erhebliche Grenzen.

Die in dieser Arbeit angestrebte Erweiterung des Spektralbereichs optischer Messungen ins VUV-Gebiet bis ca. 35 eV (350 Å) stellt bei der Untersuchung der KW einen entscheidenden Schritt dar, da sie es erlaubt, die Anregung aller Valenzelektronen mit hoher Auflösung zu studieren. (Die Kohlenstoff 1s-Elektronen haben Bindungsenergien von ca. 285 eV; sie brauchen in diesem Zusammenhang deshalb nicht berücksichtigt zu werden.) Wir bevorzugten dabei die photoelektrische Registrierung der Spektren, die gegenüber der photographischen Registrierung die Möglichkeit bietet, die relativ Oszillatorstärken mit großer Genauigkeit direkt den Messungen zu entnehmen.

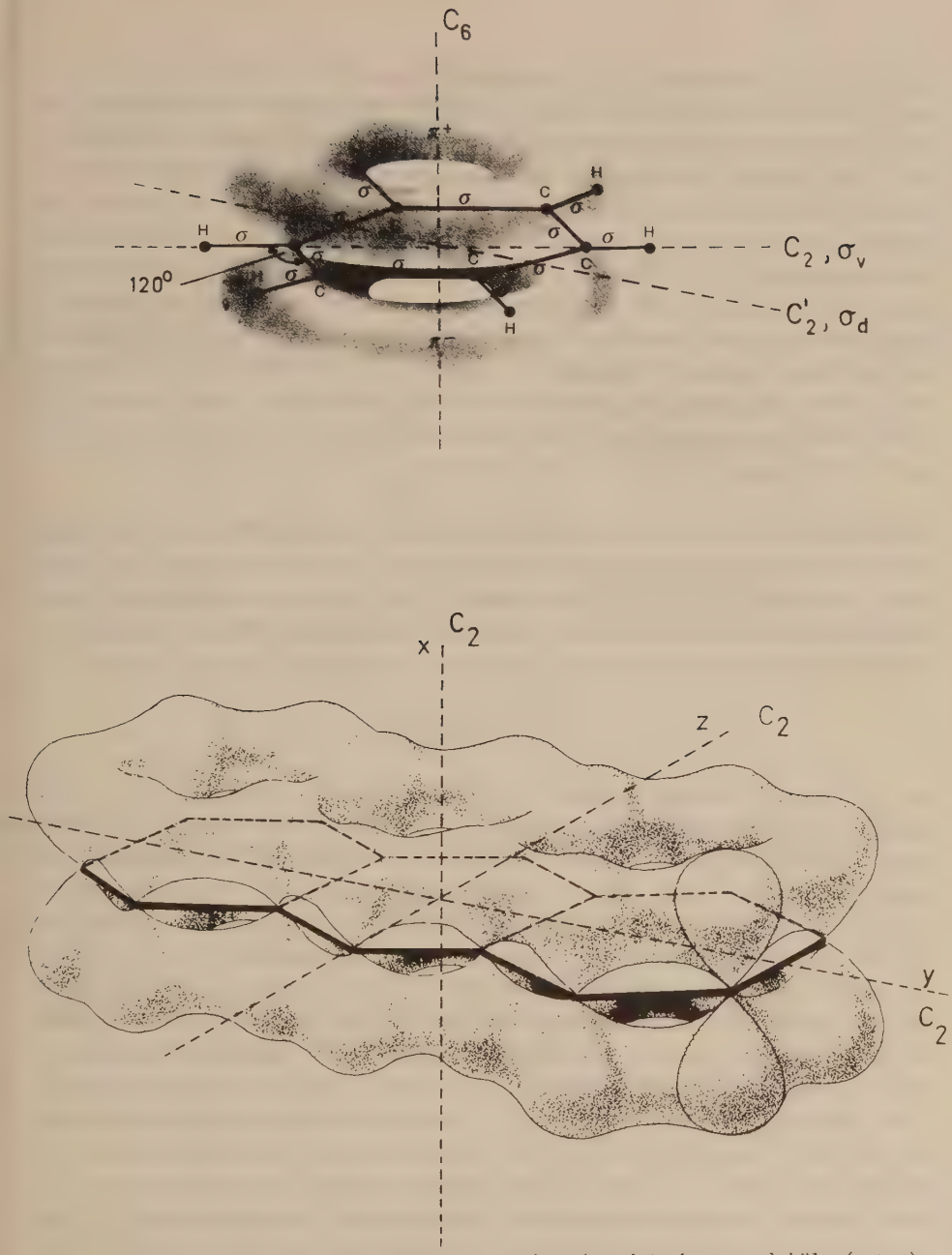


Abb. 1 Schematische Darstellung des Benzol- (oben) und Anthrazenmoleküls (unten) mit einigen Symmetrieelementen. In der Hauptebene der Moleküle sind die C-Atome untereinander und mit den H-Atomen durch σ-Bindungen verknüpft. Die restlichen Valenzelektronen überlagern sich zu je einer π-Elektronenwolke über und unter der Hauptebene des Moleküls. Im Gegensatz zu den σ-Elektronen sind sie delokalisiert.

Wie kann man in Ermangelung einer vollständigen Theorie die in den Spektren beobachteten Elektronenanregungen grob klassifizieren? In dem schematischen Termschema in Abb. 2 sind die Elektronenübergänge zu verschiedenartigen angeregten Zuständen mit den in der Literatur gebräuchlichen Bezeichnungen dargestellt[4]. Gleichzeitig auftretende Schwingungs- und Rotationsterme sind dabei der Einfachheit halber nicht mit angegeben. Die Übergänge vom Grundzustand Singlett N (S=0) zu niedrigen angeregten Singlettzuständen V (V←N, "normal to valence", man schreibt den höheren Term zuerst und gibt die Richtung des Übergangs durch einen Pfeil an), bei denen ein Elektron in ein im Grundzustand unbesetztes antibindendes Orbital gebracht wird, bilden eine wichtige Gruppe erlaubter Übergänge. Ein Beispiel sind die π-π^*-Übergänge. Übergänge T←N zu Triplettzuständen (S=1) sind wegen der Spinauswahlregeln ($\Delta S=0$) verboten. Sie treten in den Spektren allenfalls als schwache Banden auf. Denkbar sind auch Zweielektronenanregungen (Z←N).

Schließlich bilden noch die Rydbergübergänge (R←N), bei denen Elektronen auf wasserstoffähnliche Bahnen mit steigender Hauptquantenzahl n gebracht werden, eine wichtige Gruppe von angeregten Zuständen der Moleküle[10]. Ähnlich wie in Atomspektren können solche Systeme von scharfen Banden, die in den Molekülspektren beobachtet werden, zu Serien zusammengefaßt werden, die sich durch eine Rydbergformel beschreiben lassen:

$$E_n = E_\infty - \frac{R}{(n-\delta)^2}$$

Dabei ist E_∞ das Ionisationspotential (Seriengrenze), R die Rydbergkonstante, n die Hauptquantenzahl des angeregten Elektrons, δ der "Quantendefekt" und E_n die Übergangsenergie. Die Rydbergformel ist nur für große n gut erfüllt, weil wasserstoffähnliche Bahnen nur dann auftreten, wenn für das angeregte Elektron das Molekülion ein effektives Zentralfeld mit einer 1/r-Abhängigkeit des Potentials darstellt. Aussagen über die Form der Rydbergorbitale kann man aus der Größe der Quantendefekte δ, die in der Rydbergformel auftreten, erhalten[15]. Schließlich werden allgemeine Informationen über die Struktur der Moleküle aus dem mehr oder weniger starken Auftreten von Rydbergserien gewonnen: längere, intensive Serien wird man bei Anregung nicht- oder schwachbindender Elektronen erwarten[2,10]. Das Fehlen von ausgeprägten Rydberserien in den Spektren mehratomiger Moleküle mit tetraedrischer oder oktaedrischer Gestalt, wie z.B. CH_4[12a] und SF_6[12b] wird auf eine Potentialbarriere zurückgeführt, die das zentrale Atom umgibt[13]. Innerhalb dieses Potentials können sich Rydbergserien nicht ausbilden. Für Rydbergzustände weit außerhalb der Potentialbarriere, d.h. für große Radien, ist die Überlappung der Wellenfunktion des Grundzustands mit der Wellenfunktion im Endzustand sehr gering, so daß die Übergangswahrscheinlichkeiten sehr klein werden und sich in diesem Fall keine Serien beobachten lassen.

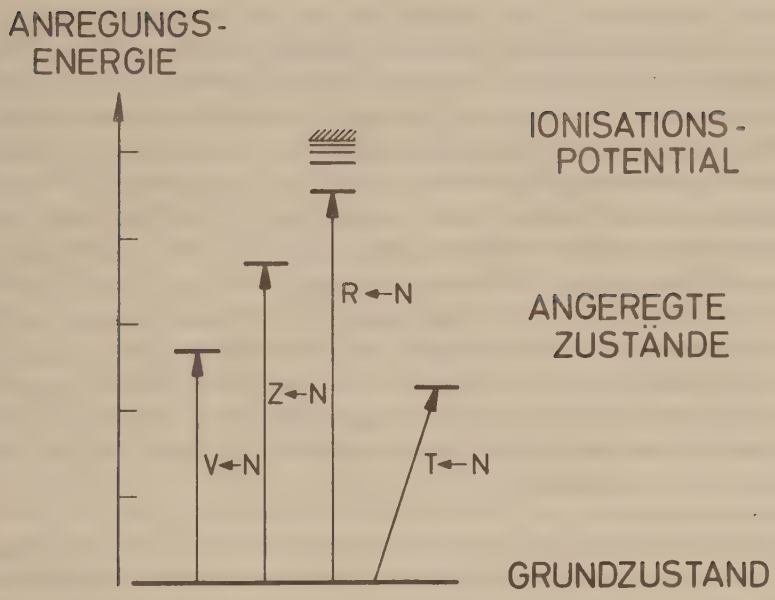


Abb. 2 Schematische Darstellung möglicher Elektronenanregungen in mehratomigen Molekülen

Wie diese grobe Klassifizierung bereits andeutet, muß man zunächst im Bild der Einelektronennäherung versuchen, die wesentlichen Merkmale der Spektren zu verstehen. Eine Hilfe ist dabei der Vergleich der Spektren mehrerer Moleküle einer Reihe von homologen Molekülen, sowie der Vergleich der Spektren in dampfförmiger und fester Phase.

2.3 Vergleich Gas - Festkörper, Anisotropieuntersuchungen am Einkristall

Ein Vergleich der Spektren in der Gasphase mit den optischen Eigenschaften des Festkörpers ist für organische Molekülkristalle besonders interessant. Unsere optischen Untersuchungen an Alkanen[12a] für den gesamten Bereich der Valenzelektronenanregungen zwischen 7 und 35 eV ergaben, daß die optischen Eigenschaften des Festkörpers in diesem Fall im wesentlichen durch die Anregungen des freien Moleküls bestimmt und erklärbar sind. Dieses Ergebnis ist verständlich, wenn man bedenkt, daß beispielsweise das Methanmolekül in seiner Elektronenkonfiguration dem Edelgas Neon mit einer abgeschlossenen äußeren Elektronenschale entspricht und im Molekülspektrum keine Rydbergserien auftreten. Im Festkörper werden die Moleküle durch die schwachen ungerichteten Van der Waalsschen Kräfte gebunden, die die Energien von Grund- und angeregtem Zustand nur wenig beeinflussen. Eine Übereinstimmung der Spektren dampfförmiger und polykristalliner Aufdampfschichten der gleichen Moleküle konnten wir bei den Alkenen nicht mehr feststellen[16]. Die in den Gasspektren beobachteten Rydberserien fehlen im Spektrum des Festkörpers. Zusätzlich beobachtet man eine Verschiebung der Hauptabsorptionsbanden.

Detaillierteren Aufschluß über den Einfluß des Kristallfelds auf die Anregungen des Moleküls kann man von Experimenten erwarten, bei denen man Einkristalle als Proben verwendet. Experimentell bringt ein solches Vorhaben einige Schwierigkeiten mit sich da der Dampfdruck der meisten einfachen KW verhältnismäßig groß ist, und sie nur bei tiefen Temperaturen im Vakuum kondensieren. Bei Anthrazen gelang es uns, an Einkristallen optische Messungen schon bei Raumtemperatur durchzuführen, obwohl die Kristalle langsam abdampften. Ziel dieser Messungen war es, die Anisotropieuntersuchungen, die für das nahe UV vorliegen, in den Bereich des fernen UV und VUV auszudehnen. Für diese Untersuchungen stellt die Synchrotronstrahlung mit ihrem hohen Grad an Polarisation eine ideale Lichtquelle dar.

Aus diesen Messungen mit Licht, das in verschiedenen Richtungen bezüglich der optisch Achsen der Kristalle polarisiert ist, kann man Aussagen über die Polarisationsrichtungen einzelner Banden des Moleküls gewinnen. Damit stellen solche Untersuchungen im Gebiet des UV und VUV eine wichtige Methode in einem Spektralbereich dar, in dem die herkömmlichen Fluoreszenzpolarisationsmessungen an festen Lösungen zur Bestimmung der Polarisationsrichtungen nicht mehr anwendbar sind.

Im Festkörper treten zusätzlich auch neue Effekte auf Grund der Wechselwirkung der Moleküle untereinander auf, die bei intensiven Banden nicht nur zu einer Verschiebung der Anregungsenergie, sondern auch zu Aufspaltungen der Energie führen (Davydov-Aufspaltung). Auf Grund der Wechselwirkung verschiedener elektronischer Übergänge untereinander ist die Kenntnis des Spektrums über einen möglichst großen Spektralbereich erforderlich, um die beobachteten Aufspaltungen und Polarisationsverhältnisse richtig interpretieren zu können[17].

Das theoretische Problem der Energieniveaus von Molekülkristallen stellt eine interessante Frage in der Festkörperphysik dar. Als Anwendung der Frenkelschen Exzitonentheorie ist es eingehend von Davydov untersucht worden[18]. In den letzten Jahren gelangen wichtige Fortschritte und Erweiterungen der Theorie. Dabei war meist der Anthrazenkristall das Modellbeispiel, für das die Rechnungen durchgeführt wurden[19]. Daher liegt für Anthrazen eine Vielzahl theoretischer Arbeiten vor, in denen quantitative Aussagen über die Aufspaltungen und Verschiebungen von Molekülanregungen gemacht werden. Ein besonders interessantes Problem ist dabei der Einfluß von solchen Beiträgen zu der Wechselwirkung der Moleküle, die auf Grund des teilweise longitudinalen Charakters der elektromagnetischen Wellen in anisotropen Kristallen auftreten[20]. Diese Beiträge sind, wie Fox und Yatsiv[21] gezeigt haben, bei optischen Experimenten ($\underline{k}$-Vektor klein gegen die Ausdehnung der Brillouinzone) an anisotropen Kristallen nicht zu vernachlässigen. Bei der Berechnung der Energien angeregter Kristallzustände für Anthrazen wurden sie von Mahan[22] und Philpott[19d] berücksichtigt. Auf Grund der Kristallsymmetrie verschwinden diese Beiträge nur für bestimmte ausgezeichnete Polarisationsrichtungen und Kristallebenen. Optische Messungen an solchen Kristallflächen und für solche Richtungen fehlten jedoch bisher.

Unsere Untersuchungen hatten deshalb neben der Frage nach der Polarisationsrichtung einzelner Molekülbanden insbesondere das Ziel, erstmals experimentelle Aussagen über die Kristallfeldaufspaltungen für einen weiten Spektralbereich zu liefern, die nicht durch longitudinale Beiträge verfälscht sind.

Schließlich sollten die für Anthrazeneinkristalle vorliegenden Energieverlustmessungen[23] erweitert werden. Bei der Untersuchung so feiner Effekte wie der Kristallfeldaufspaltung einzelner Banden kann man nämlich vom optischen Experiment wegen der erheblich besseren Auflösung (0,01 eV gegenüber ca. 0,5 eV) genauere und detailliertere Aussagen erwarten.

3. Vakuumultraviolett - Monochromator für Synchrotronstrahlung

Der für unsere Experimente speziell für den Gebrauch der Synchrotronstrahlung als Lichtquelle[24] konzipierte Monochromator[25] arbeitet ohne Eintrittsspalt in einer modifizierten Wadsworth-Montierung[26]. Beim Aufbau halfen uns die Erfahrungen, die mit einem ähnlichen Monochromator gemacht wurden, der seit längerem benutzt wird[26]. Wir verzichten deshalb auf die ausführliche Darstellung der bereits beschriebenen Grundlagen und Aufbauprinzipien, die nicht wesentlich von dem älteren Instrument verschieden sind, und beschreiben hier nur die neuen Merkmale und Eigenschaften.

3.1 Strahlführung

Im Rahmen des Ausbaus einer zweiten Experimentierfläche oberhalb des bisherigen Strahlbeobachtungsbunkers beim DESY konnten wir im Gegensatz zu dem älteren Monochromator den Vorteil einer Dispersionsebene senkrecht zur Synchrotronebene ausnutzen (Abb. 3). Die Synchrotronstrahlung wird von den im Beschleuniger umlaufenden Elektronen in der Synchrotronebene tangential zu ihrer Umlaufbahn in Flugrichtung in einer eng nach vorwärts gebündelten Keule abgestrahlt und gelangt durch die evakuierten Strahlrohre über eine Entfernung von 40 m zum Monochromator. Ungefähr auf der Hälfte des Weges (20 m) wird das Licht durch einen Planspiegel aus Kronglas (30 x 600 mm) unter einem Einfallswinkel von 83° zur Experimentierfläche reflektiert (Spiegelkammer 1). Der Spiegel und die Strahlrohre bzw. die in den Strahlrohren angebrachten Streulichtblenden zur Vermeidung streifender Reflexionen an den Rohrwandungen, sind so dimensioniert, daß der maximal ausnutzbare Kreisquerschnitt des einfallenden Lichts am Ort des Gitters einen Durchmesser von 80 mm hat. Der Öffnungswinkel des einfallenden Lichts beträgt ca. 1 mrad. Der am Gitter gebeugte monochromatische Strahl verläßt den Monochromator durch den festen Austrittsspalt waagerecht. Dabei beträgt der Winkel zwischen Eintritts- und Austrittsarm 14°.

In dieser vertikalen Wadsworth-Montierung mit einem Austrittsspalt parallel zur Ebene des Synchrotrons wird die Auflösung gegenüber der horizontalen Montierung verbessert. Der Grund dafür liegt darin, daß das Auflösungsvermögen des Monochromators wesentlich mitbestimmt wird durch die endliche Ausdehnung der Lichtquelle infolge von Betatronschwingungen im Synchrotron. Da die vertikale Ausdehnung des Elektronenstrahls im Synchrotron geringer (ca. 2 mm) als die horizontale Ausdehnung (ca. 10 mm) ist, ergibt sich ein verbessertes Auflösungsver-

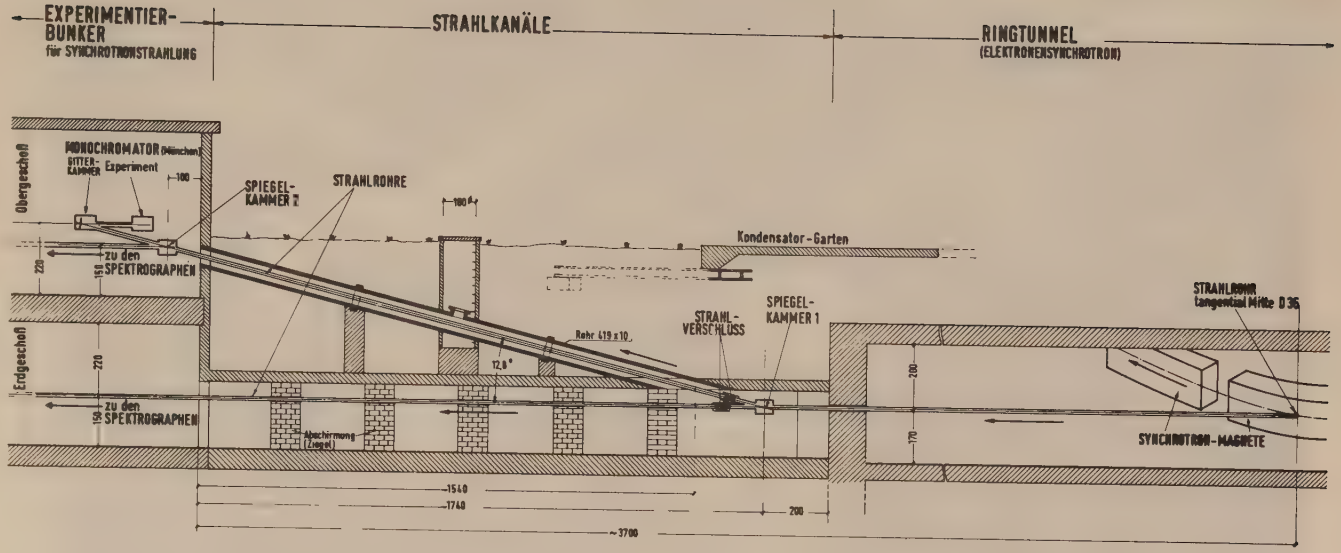


Abb. 3 Strahlführung, vertikaler Schnitt

mögen. Mit einem 2400 1/mm Gitter und einer Spaltbreite von 250 μ konnten wir mühelos eine Auflösung von 1 Å (besser als 0,01 eV bei 10 eV) über den gesamten Wellenlängenbereich erzielen.

Ein weiterer Vorteil der vertikalen Montierung liegt darin, daß die Einfallsebene des Vorspiegels ebenso wie die des Gitters senkrecht zur Synchrotronebene liegt. Dadurch erreicht man einen noch größeren Polarisationsgrad der Strahlung, was für Anisotropieexperimente und elliptometrische Messungen wünschenswert ist. Eine einfache Abschätzung, der die optischen Konstanten von Quarzglas[27] zugrunde liegen, ergibt für λ = 1000 Å eine Erhöhung des Polarisationsgrades der einfallenden Strahlung $P = I_{\parallel} - I_{\perp} / I_{\parallel} + I_{\perp}$ durch die Reflexion am Vorspiegel von beispielsweise 0,90 auf 0,94 (wobei $I_{\parallel}$ und $I_{\perp}$ die Intensitäten der Komponenten der Synchrotronstrahlung mit dem elektrischen Feldvektor parallel und senkrecht zur Synchrotronebene sind). Streng genommen ist der Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung abhängig von der speziell verwandten Geometrie sowie den Betriebsbedingungen des Synchrotrons. Für einen Erhebungswinkel gegenüber der Synchrotronebene von ψ = 0 beträgt der Polarisationsgrad 1. Erst wenn auch Strahlung außerhalb der Synchrotronebene mit zur Gesamtstrahlung beiträgt, was in allen praktischen Fällen zutrifft, ergeben sich Polarisationsgrade P < 1. Der für die Abschätzung benutzte Wert von 0,90 entspricht einem Kreisquerschnitt von 30 mm Durchmesser in 40 m Abstand[28].

Ein für die praktische Arbeit mit dem Monochromator nicht zu unterschätzender Vorteil der beschriebenen Strahlführung besteht darin, daß die empfindlichen Replicagitter nicht der harten Komponente der Synchrotronstrahlung ausgesetzt sind. Dadurch werden Strahlungsschäden an den Gittern vermieden. Ferner sind die Experimente, die sich am Austrittsarm anschließen, außerhalb (vgl. Abb. 4) des aus Strahlenschutzgründen notwendigen Absperrbereichs auch während der Aufnahme von Spektren zugänglich. Insbesondere ist dadurch auch die Möglichkeit gegeben, sehr genaue Justierungen von Blenden, kleinen Proben und Detektoren direkt mit Hilfe des sichtbaren Anteils des Synchrotronlichts durchzuführen.

3.2 Aufbau und besondere Eigenschaften

Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt mit einer Präzisionsschiebedurchführung. Dabei wird das Gitter mit Hilfe eines Seilzugs und einer Sektorscheibe um eine Achse gedreht, die nicht durch den Mittelpunkt des Gitters geht, sondern um Δ = 50 mm von der Bündelachse der einfallenden Strahlung versetzt ist. Der Vortei

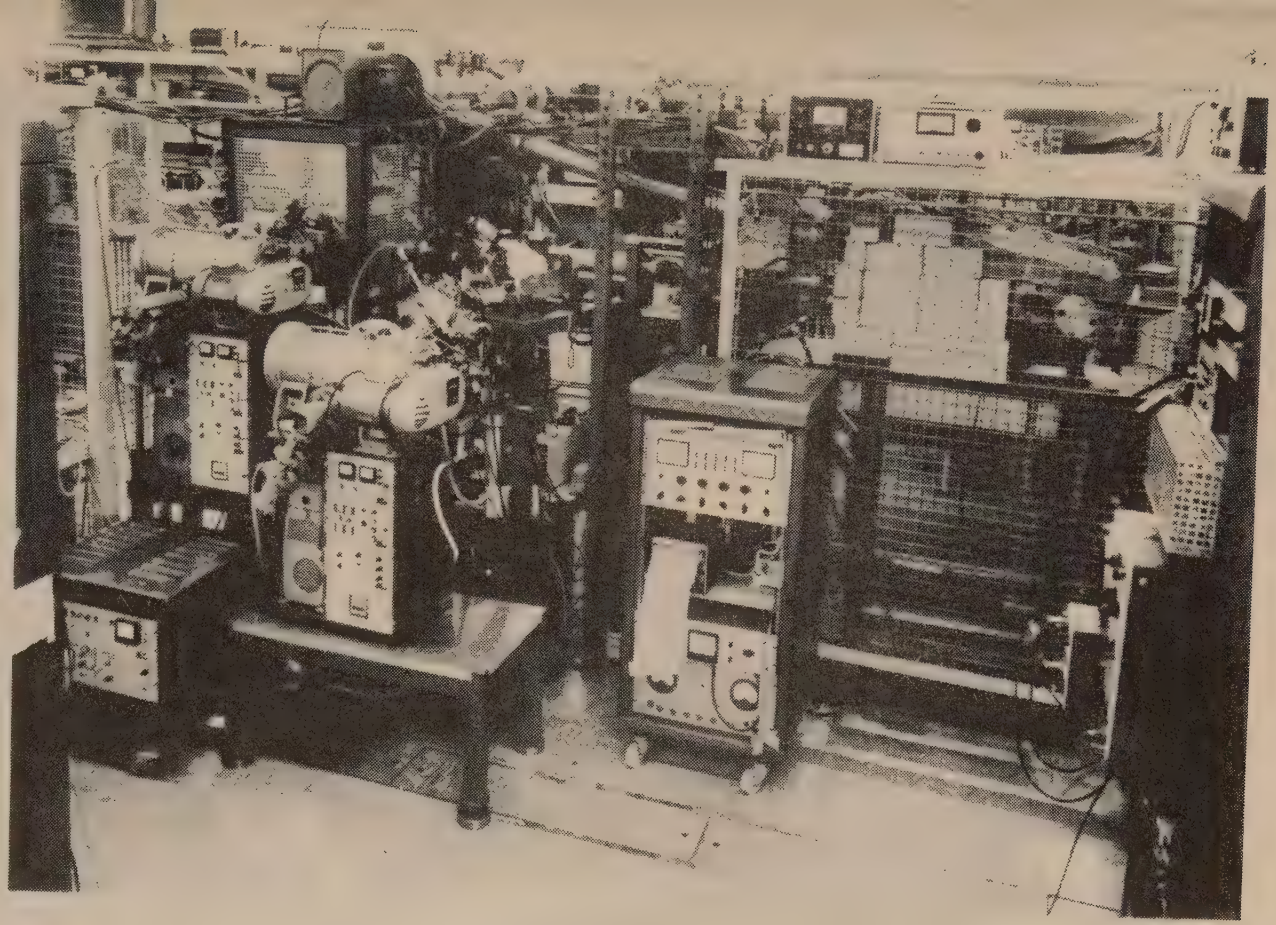


Abb. 4 Experimentelle Anordnung. Zur Erläuterung vergleiche Abb. 3 und 6

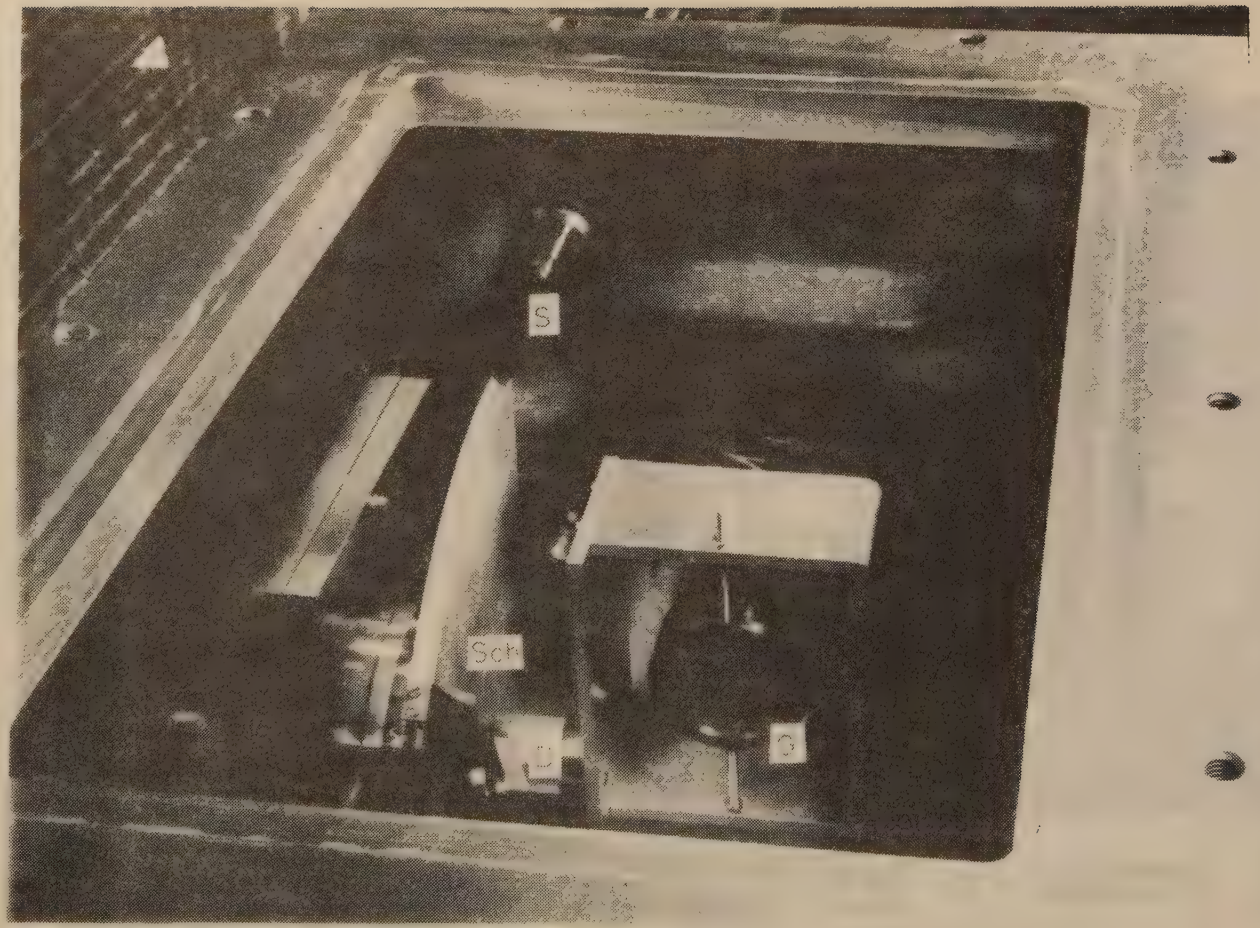


Abb. 5 Blick in den Monochromator, S: Seilzug, Sch: Sektorscheibe, D: exzentrische Drehachse, G: Gitter

dieser exzentrischen Anordnung, die in Abb. 5 zu erkennen ist, besteht in einer geringeren Defokussierung über einen größeren Wellenlängenbereich (siehe 8.1).

Bei unseren Experimenten wurden je nach Spektralbereich drei verschiedene Konkavgitter der Firma Bausch und Lomb benutzt. Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

	Gitter 1	Gitter 2	Gitter 3
Oberflächenmaterial	Gold	Gold	Al + MgF_2
Radius	1999,5 mm	2217,6 mm	2217,6 mm
geritzte Fläche	75 x 102 mm	30 x 52 mm	30 x 52 mm
Striche pro mm	2400	1200	600
Blaze erster Ordnung	304 Å	600 Å	1200 Å
Lineardispersion	3,5 Å/mm	7 Å/mm	14 Å/mm
Für Messungen benutzt im Bereich	7 - 48 eV	7 - 30 eV	4 - 15 eV

Tabelle 1: Daten zu den benutzten Konkavgittern

Besonders hingewiesen sei auf das Gitter mit 2400 1/mm, das die volle Ausnutzung des Strahlquerschnitts erlaubt. Dadurch ergibt sich trotz der Reflexionsverluste am Vorspiegel (ca. 30 %) gegenüber dem alten Monochromator[26] in vergleichbaren Wellenlängengebieten eine um den Faktor 3 höhere Intensität am Austrittsspalt. Eine weitere Vergrößerung der Gitterfläche bringt experimentell keine weiteren Vorteile, weil die Auflösung wegen des Überschreitens der optimalen Gitterbreite[25] dann schlechter wird.

Mit den für verschiedene Wellenlängen geblazten Gittern und mit verschiedenen Detektoren (vgl. 4.5) können mit diesem Monochromator Messungen vom nahen UV (~4 eV) bis zu Photonenenergien von 45 eV durchgeführt werden. Beispielsweise gelang es uns in Testmessungen Reflexionsspektren an NaCl Einkristallen im Bereich der $L_{2,3}$ Kante von 30 bis 48 eV aufzunehmen. Das bedeutet, daß Reflexionsmessungen an Einkristallen und kondensierten Proben von Gasen in diesen bisher schlecht zugänglichen Spektralbereich ausgedehnt werden können.

Die Wellenlängeneichung des Monochromators wurde grob anhand der Lage bekannter Festkörperkanten in Absorption (LiF, Al, Mg, Wi) sowie der bekannten scharfen Reflexionsmaxima von Alkalihalogeniden (KCl, KBr, KJ)[29] durchgeführt. Eine genaue Eichung erfolgte mit Hilfe der sehr gut bekannten Lage der Gasabsorptionskante von Neon[30a] und genau vermessenen Absorptionslinien von Stickstoff[30b] . Die Eichung wurde dadurch auf mindestens ±1,5 Å genau festgelegt.

Quantitative Bestimmungen der absoluten Intensität und des Polarisationsgrades der am Austrittsspalt zur Verfügung stehenden Strahlung stehen noch aus. Aus dem oben Gesagten ergibt sich, daß für beide Größen mit Sicherheit günstigere Werte erwartet werden können als sie mit dem älteren Monochromator[26] erreicht wurden.

4. Durchführung der Experimente

4.1 Zusammenhang zwischen Meßgrößen und optischen Konstanten

4.1.1 Absorption an Gasen

Bei optischen Messungen an Gasen wird durch die Absorptionsgleichung

$$I(\hbar\omega) = I_o(\hbar\omega)e^{-n\cdot\sigma_T\cdot\ell}$$

der totale Absorptionsquerschnitt σ_T definiert. Dabei sind $I_o(\hbar\omega)$ der einfallende und $I(\hbar\omega)$ der transmittierte Lichtfluß, ℓ die Länge der Absorptionsstrecke in cm und n die Zahl der absorbierenden Teilchen pro cm^3. Der totale Absorptionsquerschnitt σ_T und der Absorptionskoeffizient k_T sind verknüpft durch die Loschmidtsche Zahl $L = 2{,}69 \times 10^{19}\ cm^{-3}$ (1 Atm, 0^o C):

$$k_T = \sigma_T \cdot L$$

Der totale Absorptionsquerschnitt läßt sich als Summe partieller Querschnitte darstellen:

$$\sigma_T = \sigma_A + \sigma_I + \sigma_D + \sigma_{St}$$

σ_A: Photonenanregungsquerschnitt

σ_I: Photonenionisationsquerschnitt

σ_D: Photonendissoziationsquerschnitt

σ_{St}: Photonenstreuquerschnitt

Experimentell wird der totale Absorptionsquerschnitt durch Transmissionsmessungen, bei denen das Verhältnis I/I_o gemessen wird, bestimmt:

$$\sigma_T = \frac{1}{n\ell} \cdot \ln\frac{I_o}{I}$$

Wie die Gleichung zeigt, ist zusätzlich zu dem Verhältnis I/I_o die Kenntnis der Zahl n der Teilchen pro cm^3 ($n = p/k\cdot T$, p: Druck in Torr, T: Temperatur in K, k: Boltzmannkonstante) auf Grund einer Druckmessung und die Kenntnis der Länge ℓ der Absorptionsstrecke notwendig.

4.1.2 Reflexionsexperimente, Kramers-Kronig Analyse

Das Verhalten eines nichtmagnetischen Festkörpers beim Einfall einer elektromagnetischen Welle wird durch den dielektrischen Tensor $\hat{\varepsilon}_{ij}(\omega,\underline{k})$[+)] der sowohl von der Frequenz ω als auch vom Wellenvektor $\underline{k}$ abhängt, beschrieben[20]. In der linearen Optik verknüpft dieser symmetrische Tensor $\hat{\varepsilon}_{ij} = \hat{\varepsilon}_{ji}$ die Feldstärke $\underline{E}$ und den dielektrischen Verschiebungsvektor $\underline{D}$

$$D_i(\omega,\underline{k}) = \hat{\varepsilon}_{ij}(\omega,\underline{k})\, E_j(\omega,\underline{k})$$

$$\hat{\varepsilon}_{ij}(\omega,\underline{k}) = \varepsilon_{1ij}(\omega,\underline{k}) + i\varepsilon_{2ij}(\omega,\underline{k})\,.$$

(Summation über alle zweifach auftretenden Tensor Indices)

In optischen Experimenten ist die $\underline{k}$-Abhängigkeit (räumliche Dispersion) im allgemeinen zu vernachlässigen. Die Vernachlässigung ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß die elektrische Polarisation an einem bestimmten Punkt im Medium allein durch die Größe des elektrischen Feldes an diesem Punkt beschrieben werden kann. Tatsächlich ist jedoch die Polarisation bestimmt durch das Feld in einer bestimmten Umgebung dieses Punktes und der Einfluß der $\underline{k}$-Abhängigkeit wurde auch in optischen Experimenten nachgewiesen[20]. Die Problematik, die räumliche Dispersion experimentell bei optischen Experimenten zu studieren, ist von Hopfield und Thomas[31] diskutiert worden.

Für einen monoklinen Kristall (Anthrazen gehört zur Punktsymmetrieklasse C_{2h}^5, vgl. 6.1) nimmt der $\hat{\varepsilon}_{ij}(\omega)$ Tensor selbst bei Vernachlässigung der $\underline{k}$-Abhängigkeit schon eine komplizierte Form an[20]:

$$\hat{\varepsilon}_{ij}(\omega) = \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_{11} & 0 & \hat{\varepsilon}_{13} \\ 0 & \hat{\varepsilon}_{22} & 0 \\ \hat{\varepsilon}_{13} & 0 & \hat{\varepsilon}_{33} \end{pmatrix}$$

Da jede Größe komplex ist, enthält er 8 unabhängige Bestimmungsgrößen. Eine Hauptachse (die y-Achse) des dielektrischen Tensors fällt auf Grund der Kristallsymmetrie mit der zweizähligen kristallographischen b-Achse zusammen. Die Lagen der beiden anderen Hauptachsen des ε-Tensors sind nicht durch kristallographische Achsen festgelegt. Sie können im allgemeinen frequenzabhängig sein (Achsendispersion). Eine vollständige Bestimmung der optischen Konstanten ist deshalb in diesem Fall kaum möglich.

+) Komplexe Größen werden durch ^, Vektoren durch _ gekennzeichnet.

Erschwerend kommt hinzu, daß man wegen der sehr starken Absorption der meisten Substanzen im UV und VUV in diesem Energiebereich zur Bestimmung optischer Konstanten auf Reflexionsmessungen angewiesen ist. Ferner sind aus präparativen Gründen optische Anisotropieuntersuchungen an Einkristallen ebenfalls nur in Reflexion durchführbar. Man kann jedoch aus Reflexionsdaten bei senkrechter Inzidenz mit linear polarisiertem Licht mit Hilfe der Kramers-Kronig Beziehungen[32] effektive ε-Werte für bestimmte, jeweils vorgegebene Richtungen des E-Vektors angeben. Aus der über einen möglichst großen Frequenzbereich gemessenen Reflektivität R(ω) (und geeigneter Extrapolation) wird die Phase θ(ω) mit Hilfe der Dispersionsrelation bestimmt:

$$\theta(\omega_o) = -\frac{\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega)}{\omega_o^2-\omega^2} d\omega \quad ; \quad P \int : \text{Cauchyscher Hauptwert des Integrals}$$

Aus Reflektivität und Phasenwinkel läßt sich der komplexe Reflexionskoeffizient berechnen:

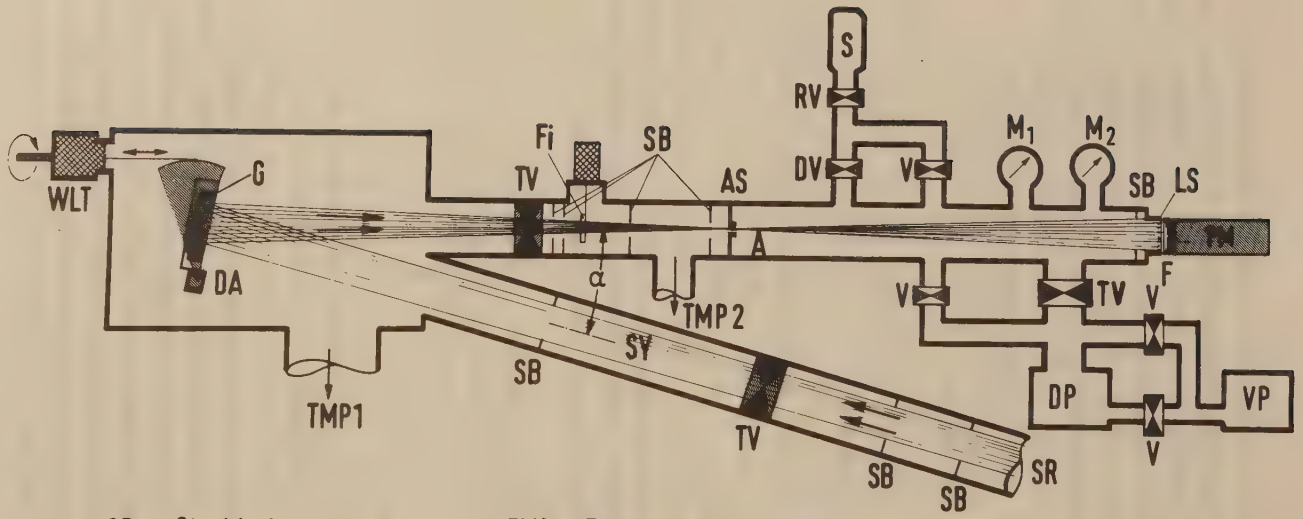
$$\hat{r}(\omega) = \sqrt{R(\omega)}\ e^{i\theta(\omega)}$$

Mit Hilfe der Fresnelschen Gleichungen lassen sich nun die optischen Konstanten n und k bestimmen, aus denen dann schließlich über die Maxwellsche Beziehung $\hat{n}^2 = (n+ik)^2 = \hat{\varepsilon} = \varepsilon_1+i\varepsilon_2$ effektive Dielektrizitätskonstanten berechenbar sind:

$$\hat{r} = \frac{n-ik-1}{n-ik+1} = R^{1/2}\ e^{i\theta} \quad , \qquad \varepsilon_1 = n^2-k^2 \qquad \varepsilon_2 = 2nk$$

4.2 Absorptionsexperimente an Gasen

Die für unsere Absorptionsexperimente an Gasen benutzte Anordnung ist in Abb. 6 schematisch wiedergegeben. Die Abbildung stellt einen Schnitt in der Dispersionsebene senkrecht zur Ebene des Synchrotrons durch den Monochromator und die Absorptionskammer dar. Die Absorptionskammer von einer Länge von 40 cm ist von der Gitterkammer des Monochromators durch ein differentielles Pumpsystem getrennt (TMP 2). Ein Teil der Messungen wurde mit fensterloser Absorptionskammer durchgeführt. Für Messungen bei Photonenenergien unterhalb von 11,5 eV konnten 0,5 mm dicke LiF-Fenster benutzt werden, die beim Austrittsspalt (AS) angebracht waren, und Monochromator- und Dampfkammer vakuumdicht trennten.



SR	= Strahlrohr	TMP	= Turbomolekularpumpe
SY	= Synchrotron-Strahlung	DP	= Diffusionspumpe
SB	= Streulicht-Blenden	VP	= Vorpumpe
G	= Gitter	TV	= Torventil
DA	= exzentrische Drehachse	DV	= Dosierventil
WLT	= Wellenlängen Feintrieb	RV	= Reduzierventil
Fi	= Filter	S	= Substanz
AS	= Austrittsspalt	M_1	= Absolutdruck-Meßgerät
A	= Absorptions-Kammer	M_2	= Druck-Meßgerät
LS	= Leuchtschirm	V	= Ventil
PM	= Photomultiplier	F	= Fenster

Der Gasdruck in der Absorptionskammer (für die meisten Messungen im Bereich von 0,005 bis 0,02 Torr) wurde durch Wärmeleitungsmanometer nach Pirani (LKB Autovac) und durch ein gasartunabhängiges Präzisionsmembran Vakuummeter (Datametrix Modell 1014) gemessen.

Bei den Messungen mit fensterloser Absorptionskammer stieg der Druck im Monochromator bis auf einige 10^{-4} Torr an, während er im Rest des Strahlrohrsystems im 10^{-6} Torr-Bereich blieb. Der Druck in der Kammer konnte durch ein Reduzierventil (RV) und ein Nadelventil (DV, Granville Phillips), durch die das Substanzgefäß S mit der Kammer verbunden war, eingestellt werden. Die aus der Kammer ausströmende Gasmenge wurde so durch neue Substanz ersetzt.

Bei Messungen mit LiF-Fenster konnte der Druck in engeren Grenzen konstant gehalten werden, da das Problem eines allmählichen Ausströmens nicht bestand. Diese Messungen zeigten keinen meßbaren Einfluß der Bestrahlungsdauer (bei Benzol variiert zwischen 3 und 45 Minuten) auf die Spektren. Wir schließen daraus, daß der Einfluß von Zersetzungen und Verunreinigungen durch Undichtigkeiten der Kammer sehr gering war.

Die gesamte Absorptionskammer mit angeflanschten Systemen besteht aus V_2A-Bauteilen mit Cu-Dichtungen (Varian Conflat). Das erlaubt, die Kammer und die Substanzvorlage mit Hilfe von Heizbandagen bis auf Temperaturen von 200° C zu erhitzen und so auch für Anthrazen einen für Absorptionsmessungen genügend großen Dampfdruck zu erzeugen.

Die Photonen treffen nach Passieren der Absorptionskammer auf einen Leuchtschirm (Natrium-Salizylat auf einem Fensterflansch). Die entstehende Fluoreszenzstrahlung wird mit einem Photomultiplier (EMI 9502 B) gemessen. Registriert wird als Meßkurve die Transmission (Multiplierstrom I) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Beispiele für Meßkurven sind die Abbildungen 13 und 14.

Zusätzlich zu der hier beschriebenen Anordnung wurden ergänzend einige Absorptionsspektren mit einem 2,2 m Spektrographen mit streifendem Einfall (McPherson, Modell 247) in Verbindung mit einer an anderer Stelle ausführlich beschriebenen Absorptionskammer[33] photographisch im Bereich von 4 bis 9 eV mit vergleichbarer Auflösung registriert. Die Spektren wurden auf Kodak SWR Photoplatten aufgenommen und anschließend mit einem Microdensitometer (Joyce und Loebl, Modell MK IIIc)

ausgewertet. Die Absorptionskammer, deren Temperatur in weiten Grenzen (20° bis 1000° C) variiert werden kann, befand sich bei diesen Experimenten vor dem Spektrographen. Getrennt heizbare LiF-Fenster (0,5 mm dick) schlossen den 74 cm langen Absorptionsraum von dem restlichen Vakuumsystem ab.

4.3 Reflexionsexperimente an Aufdampfschichten fester Gase

Die Apparatur und die Technik, die bei den Reflexionsmessungen an Aufdampfschichten von festem Benzol benutzt wurden, ist an anderer Stelle beschrieben worden[34b]. Es handelt sich um dieselbe Anordnung, die für Reflexionsmessungen im VUV an festen Edelgasen[34], einfachen zwei und dreiatomigen Molekülen[35] sowie an n-Alkanen[12a] benutzt worden ist.

Das monochromatische Licht gelangt durch den Austrittsspalt des Monochromators[26] zum Experiment (Abb. 7). Die Probenkammer gehört zu einer modifizierten kommerziellen Ultrahochvakuumanlage (Varian VT 102)[36]. Nach achtstündigem Ausheizen

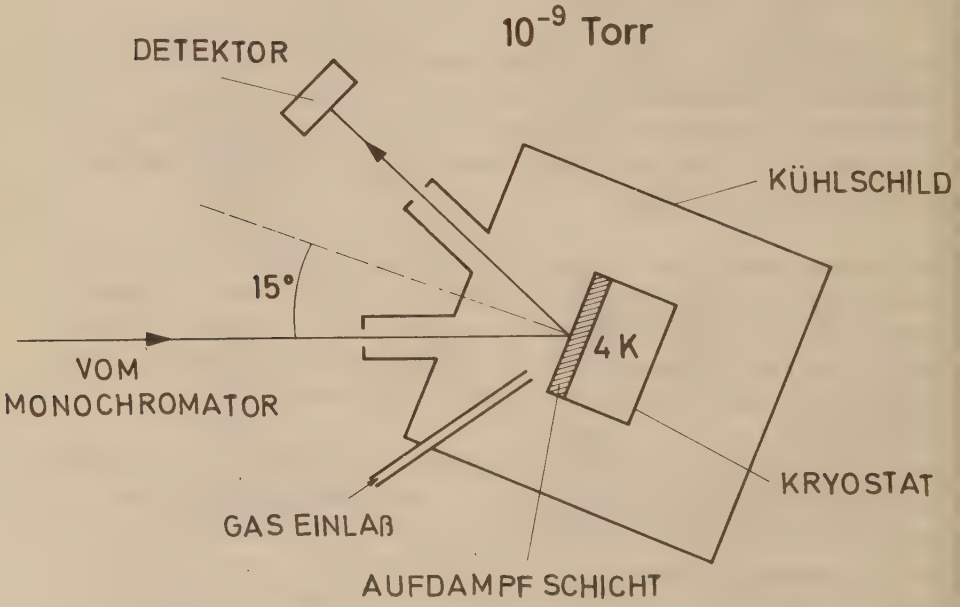


Abb. 7 Schematische Darstellung der Reflexionsexperimente an gekühlten Aufdampfschichten

bei 150° C war der Druck in der Kammer mit eingebautem Kryostat (Leybold Helium Verdampferkryostat) vor dem Kühlen 10^{-9} Torr. Dieses gute Vakuum ist erforderlich, damit auch über längere Zeit keine Verunreinigungen auf den Proben aufwachsen. Die zu messende Probe wurde als Aufdampfschicht hergestellt und unter dem Einfallswinkel von 15° mit p-polarisiertem Licht bestrahlt. Als Aufdampfunterlagen dienten Alkalihalogenid-Einkristalle oder goldbedampfte Edelstahlplättchen. Die Temperatur dieser Unterlagen wurde mit einem Au-Fe Thermoelement gemessen. Das von der Probe reflektierte Licht wurde mit einem offenen Photomultiplier (Bendix M 306) nachgewiesen.

4.4 Anisotropieexperimente an Einkristallen

Die Anordnungen, die für die Untersuchung der optischen Anisotropie von Anthrazeneinkristallen benutzt wurden, sind in den Abbildungen 8 und 9 dargestellt. Die beiden verschiedenen Aufbauten unterschieden sich in den Reflektometereinsätzen. Abb. 8 zeigt den Aufbau, bei dem Probe und Detektor unabhängig voneinander um eine gemeinsame Achse in der Probenoberfläche gedreht werden können[36]. Das erlaubt die Aufnahme von Spektren bei verschiedenen Einfallswinkeln. Darüber hinaus können Probe und Detektor gemeinsam um die optische Achse gedreht werden. Dadurch wird die Aufnahme von Spektren mit Licht, das parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist, ermöglicht.

Für unsere Untersuchungen verwirklichten wir ferner den Aufbau, wie er in Abb. 9 dargestellt ist. Das vom Austrittsspalt kommende Licht wird mit einem ebenen Al-Spiegel auf die Probe reflektiert. Der Einfallswinkel auf die Probe beträgt 7,5°. Die Strahlung ist für alle Messungen mit dieser Anordnung s-polarisiert ($\underline{E} \perp$ zur Einfallsebene). Um das Primärspektrum leicht und schnell messen zu können, kann der Al-Spiegel in eine derartige Lage gebracht werden, daß er von der einfallenden Strahlung an der gleichen Stelle und unter gleichem Winkel getroffen wird. In dieser Stellung wird die einfallende Strahlung direkt zum Photomultiplier reflektiert.

Die Reflexionsspektren wurden für verschiedene Winkel zwischen elektrischem Feldvektor $\underline{E}$ der einfallenden Strahlung und bestimmten Kristallachsen aufgenommen. Diese Winkel können schrittweise durch Drehung der Kristalloberfläche um ihre Normale in einem Winkelbereich eingestellt werden, der einer vollen Umdrehung entspricht. Für feste Photonenenergien, für die die Spektren eine stark anisotrope Reflektivität zeigen, kann die Abhängigkeit der Reflektivität vom Winkel zwischen elektrischem Vektor $\underline{E}$ des einfallenden Lichts und einer bestimmten Achse des

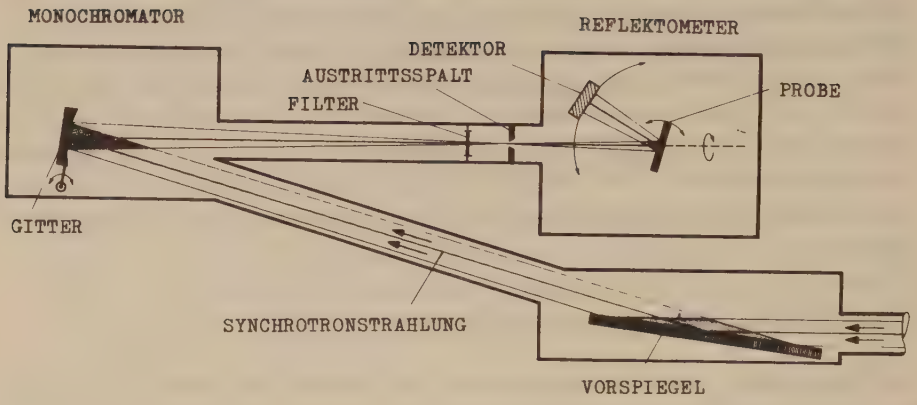


Abb. 8 Experimenteller Aufbau für Reflexionsexperimente, Vielwinkelmethode

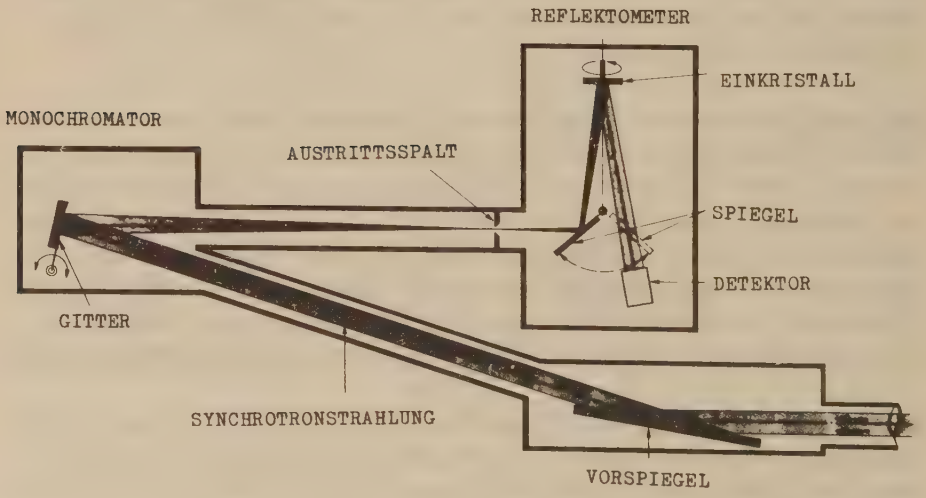


Abb. 9 Experimenteller Aufbau für Reflexionsexperimente, Drehmethode

Kristalls genauer untersucht werden. Dazu wird die Reflektivität bei fester Wellenlänge kontinuierlich in Abhängigkeit vom Winkel registriert, indem die reflektierende Kristallfläche langsam um ihre Normale gedreht wird. Die gute zweifache Symmetrie solcher Drehkurven (vgl. Abb. 33), die auf Grund der Kristallsymmetrie erwartet wird, war dabei ein Maß für die Güte der gesamten Justierung. Zudem zeigte sie den geringen Einfluß der etwa vorhandenen Welligkeit der Kristallflächen. Die Präparation der verwendeten Proben wird im Abschnitt 6.3 beschrieben.

4.5 Detektoren, Filter, Referenz, Elektronik

4.5.1 Detektoren, Filter

Der Monochromator liefert je nach verwendetem Gitter Licht im Photonenenergiebereich von 4 bis 48 eV. Um in einem bestimmten Spektralbereich optimale Intensität frei von höheren Ordnungen und Streulicht zu haben, benutzten wir verschiedene Detektoren und Filter[25].

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Spektralbereiche, in denen wir mit noch ausreichender Intensität die jeweiligen Filter und Detektoren verwendet haben.

Filter / Multiplier	Spektralbereich
Quarzglasfilter	transparent bis 7,0 eV
MgF_2-Filter	transparent bis 10,5 eV
LiF-Filter	transparent bis 11,5 eV
Geschlossener PM EMI 9502 B mit Lime Soda Fenster	bis ∿4,0 eV
geschlossener PM EMI 9502 B mit Natrium-Salizylat Schicht	bis größer 40 eV
offener PM Bendix M 303	∿7,0 eV bis größer 40 eV
Solar Blind PM EMR 541 F CsTe Kathode, Saphir Fenster	∿4,0 eV bis 8,5 eV
Solar Blind PM EMR 542 F CsTe Kathode, LiF Fenster	∿4,0 eV bis 11,5 eV
Solar Blind PM EMR 541 G CsJ Kathode, Saphir Fenster	∿6,5 eV bis 8,5 eV
Solar Blind PM EMR 542 G CsJ Kathode, LiF Fenster	∿6,5 eV bis 11,5 eV

Tabelle 2: Daten zu den benutzten Filtern und Multipliern

Bei den Detektoren ist im allgemeinen die untere Grenze des Spektralbereichs durch die Austrittsarbeit der verschiedenen Kathodenmaterialien gegeben, die obere Grenze des Bereichs bei den geschlossenen Multipliern durch das Einsetzen der Absorption der Fenstermaterialien.

Besonders hingewiesen sei auf die sogenannten Solar Blind Multiplier, die nur in einem engen Spektralbereich lichtempfindlich sind. Sie ermöglichten bei den Reflexionsmessungen an Anthrazen den störenden Einfluß von Fluoreszenzlicht weitgehend auszuschalten: durch die untere Grenze des Photonenenergiebereichs konnte bei allen Messungen mit diesen Multipliern der Einfluß der bekannten starken Fluoreszenzstrahlung mit Photonenenergien von 3,1 eV[37] sowie langwelliges Streulicht ausgeschlossen werden. Die gute Übereinstimmung der Reflexionsspektren, die mit dem Multiplier EMR 542 F (CsTe, LiF) und EMR 542 G (CsJ, LiF) im Überlappungsbereich festgestellt wurde, zeigt ferner, daß man den möglichen Einfluß von Fluoreszenzlicht mit Photonenenergien zwischen 4 eV und 6,5 eV vernachlässigen konnte.

4.5.2 Elektronik, Referenz

Die Benutzung der Synchrotronstrahlung als Lichtquelle bringt einige Besonderheiten der Meßelektronik (Abb. 10) mit sich[24]. Die Beschleunigungsdauer eines Elektronenpakets beträgt beim DESY 10 m sec. Die Wiederholfrequenz ist 50 Hz. Eine rotierende Lochblende, die synchron zur Wiederholfrequenz umläuft, unterdrückt jeden zweiten Lichtimpuls, so daß die Messungen mit einer mit 25 Hz gepulsten Lichtquelle durchgeführt werden. Eine phasenempfindliche Verstärkung des Meßsignals mit 25 Hz ermöglicht so eine weitgehende Unterdrückung von Rauschen mit der Netzfrequenz von 50 Hz. Die rotierende Scheibe gibt außerdem den Strahl nur für 8 msec frei. Sie kann in der Phasenlage gegen die Phase des Synchrotrons verschoben werden.

Das vom Photomultiplier kommende Meßsignal wird in einem phasenempfindlichen Resonanzverstärker (Princeton Applied Research, Model 120) verstärkt und in den Rechenverstärker (RV) gegeben. Um Intensitätsschwankungen der Strahlung zu kompensieren, die entstehen, weil die Zahl der pro Zyklus im Synchrotron beschleunigten Elektronen nicht genau konstant gehalten werden kann, wird das Meßsignal (MS) in diesem Rechenverstärker durch ein Referenzsignal dividiert (RS). Das Referenzsignal stammt entweder von einem der Synchrotronstrahlung ausgesetzten CuBe Blech, das integral einen Photostrom (Hauptbeitrag aus dem Bereich

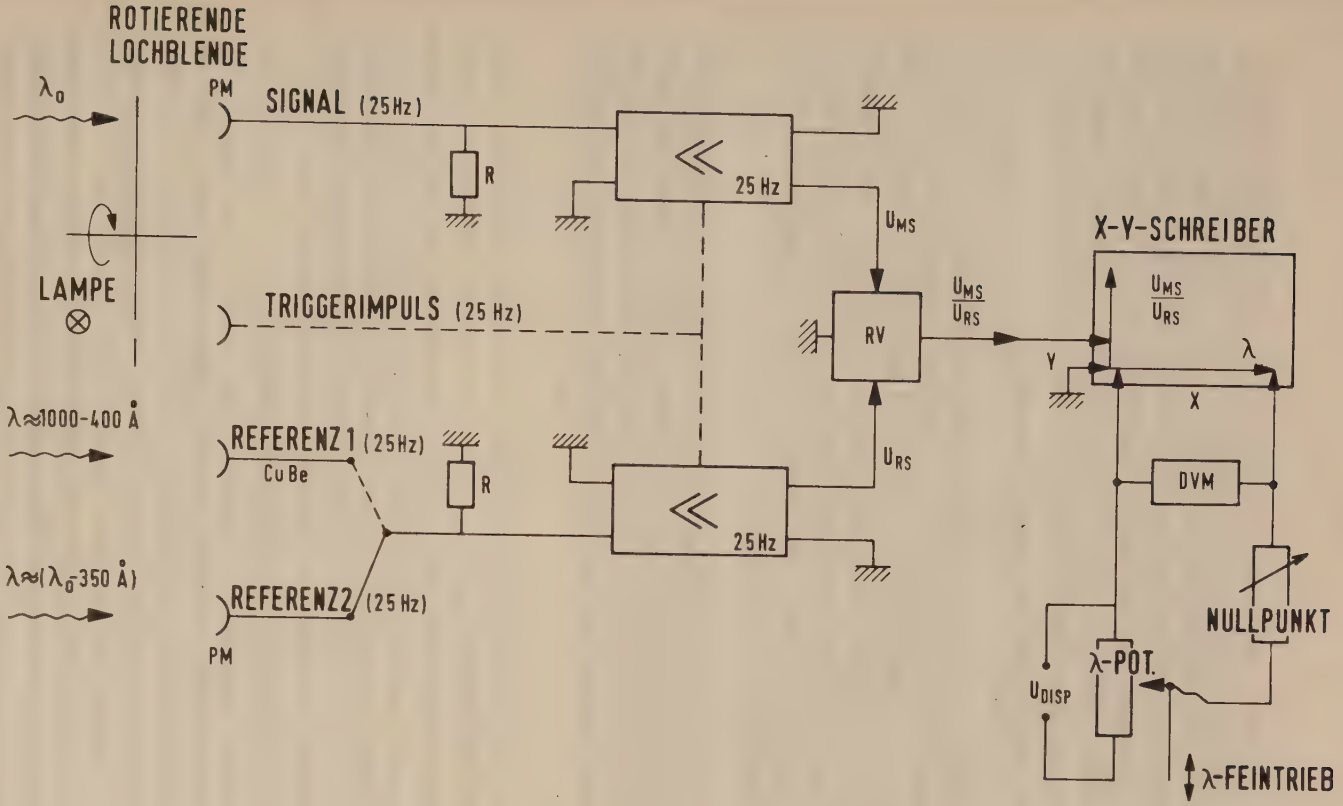


Abb. 10 Meßelektronik

von 1000 Å bis 400 Å) als Referenz liefert oder von einem Referenzmultiplier, der über einen Fluoreszenzschirm vor dem Austrittsspalt des Monochromators Licht spektral unmittelbar neben der benutzten Wellenlänge als Referenz mißt. Diese zweite Referenz erwies sich als vorteilhaft, weil Änderungen im Beschleuniger das Synchrotronlicht für verschiedene Wellenlängen verschieden beeinflussen können. Dadurch, daß Licht aus der unmittelbaren spektralen Umgebung des für die Messungen benutzten Lichts als Referenz dient, erhält man eine noch bessere Kompensation von Signalschwankungen.

Der Quotient U_{Sig}/U_{Ref} wird auf den Y-Eingang eines X-Y-Schreibers (Hewlett Packard Modell 7001 AR) gegeben, der die Spektren in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ aufzeichnet. Dazu wird eine zu λ proportionale Spannung, die gleichzeitig am Digitalvoltmeter abgelesen werden kann (Dynamco Type 2023), vom λ-Potentiometer abgegriffen und an den X-Eingang des Schreibers gelegt. Das λ-Potentiometer ist über einen Feintrieb und eine Schiebedurchführung mit dem Gitterdrehmechanismus gekoppelt.

Die Meßspektren werden anschließend mit Hilfe einer Digitalisierungsanlage auf Lochkarten übertragen und von einer elektronischen Rechenmaschine (IBM 360/75) ausgewertet. Dabei wird zunächst die Meßkurve durch die Intensität der einfallenden Strahlung dividiert, um Transmissions- oder Reflexionskurven zu erhalten.

4.6 Fehler der Messungen

4.6.1 Absorptionsmessungen

Mit Hilfe der im Abschnitt 4.2 und 4.5 beschriebenen Anordnung wurde der relative Verlauf der Transmission der Gase bestimmt. Vor und nach der Aufnahme eines Spektrums, das meist aus mehreren Meßblättern bestand, wurde die einfallende Intensität I_o mit leerer Absorptionskammer gemessen.

Um die Meßgenauigkeit zu erhöhen, wurden für jede Substanz mehrere Spektren aufgenommen. Die genaue Zahl war dabei von Substanz zu Substanz verschieden, lag aber immer über 20. Dabei wurden die Gasfüllungen in der Kammer jeweils erneuert, der Druck variiert (meist zwischen 0,005 und 0,02 Torr) und die einzelnen Meßblätter in überlappenden Spektralbereichen aufgenommen. Messungen bei verschiedenen Druckstärken sind notwendig, da es für jede Absorptionsstruktur entsprechend der absoluten Größe des Absorptionsquerschnitts einen

optimalen Druck und damit ein optimales Verhältnis I/I_o gibt. Werte von I/I_o im Bereich zwischen 0,1 und 0,5 erwiesen sich als günstig. Der optimale Druck wird dadurch gegeben, daß einerseits feine Strukturen nur bei größerem Druck gut zu erkennen sind, andererseits dann aber der Anteil des Streulichts an der Gesamtintensität steigt. In Bereichen, in denen die Absorption stark variiert, wurde deshalb stückweise mit jeweils geändertem Druck gemessen.

Eine eingehende Untersuchung der Druckabhängigkeit der Spektren über einen größeren Druckbereich wurde nicht durchgeführt. In den meisten Fällen wurde jedoch unter anderem auch ein so großer Druck eingestellt, daß bei einigen Absorptionsstrukturen Sättigung der Absorption erreicht wurde. Daraus und aus Filtermessungen, ließ sich der Anteil des Streulichts vom Monochromator sowie der Anteil des möglicherweise auftretenden Fluoreszenzlichts der Gasproben abschätzen. Er lag in allen Fällen unter 5 %. Eine Abschätzung des Verhältnisses von an den Gasen gestreutem zu absorbiertem Licht läßt sich nicht geben.

Die Einzelergebnisse verschiedener Messungen wurden nach der Auswertung zusammengefaßt, aufeinander normiert und der relative Verlauf des Absorptionsquerschnitts als Mittelwert über mehrere Messungen bestimmt. Dadurch läßt sich die Meßstatistik verbessern, die im wesentlichen von der Konstanz des Drucks und der Stabilität der Synchrotronstrahlung abhängt.

Um aus dem relativen Verlauf den absoluten Absorptionsquerschnitt zu bestimmen, müssen zusätzlich die Länge der absorbierenden Gassäule und der Druck bestimmt werden. Da meist mit fensterloser Kammer und dementsprechend mit einem über den Absorptionsweg nicht genau bekannten Druckgradienten gemessen wurde, kann man Fehler bei der Bestimmung dieser Größen nur schwer abschätzen. Wir haben deshalb keine Absolutwerte angegeben.

Die Genauigkeit, mit der Lagen von Absorptionsmaxima angegeben werden können, ist unter anderem auch von ihrer Schärfe abhängig. Die angegebenen Zahlenwerte sind Mittelwerte aus allen vorliegenden Meßdaten.

4.6.2 Reflexionsmessungen

Für die Fehler bei Reflexionsmessungen gilt sinngemäß das in 4.6.1 Gesagte. Bei diesen Experimenten konnten wir sichtbares Streulicht vom Monochromator und langwelliges Fluoreszenzlicht durch geeignete Wahl der Multiplier weitgehend ausschließen.

Bei der Untersuchung der Aufdampfschichten sorgte das gute Vakuum dafür, daß die Reflektivität einer Aufdampfschicht über eine Stunde nahezu konstant blieb. Bei den Anisotropieexperimenten an Anthrazeneinkristallen, die im Vakuum langsam abdampfen (der Dampfdruck beträgt etwa 10^{-5} Torr bei Zimmertemperatur) wurde durch dieses Abdampfen stets frisches kristallines Material der Strahlung ausgesetzt.

Erschwerend kommt bei Reflexionsmessungen jedoch hinzu, daß je nach Oberflächenbeschaffenheit ein Teil des auftreffenden Lichts diffus gestreut wird. Wir führen die beobachteten Änderungen der absoluten Reflektivitäten bei den Aufdampfschichten fester Gase bei verschiedenen Aufdampfbedingungen ebenso wie die zeitliche Abnahme der Reflektivität bei den Messungen an Anthrazeneinkristallen auf solche durch Oberflächenrauhigkeiten hervorgerufene Rayleighstreuung zurück. Da über die Beschaffenheit der Oberflächen und über die durch Rauhigkeiten hervorgerufene Streustrahlung im VUV keine näheren Untersuchungen vorliegen, geben wir die Reflektivitäten in willkürlichen Einheiten an. Es zeigte sich, daß durch die Veränderung der Oberfläche der Verlauf der relativen Reflektivitätsspektren nicht merklich beeinflußt wurde.

5. VUV Spektren aromatischer Kohlenwasserstoffe

5.1 Benzol

Das Absorptionsspektrum von Benzol ist oft und eingehend im sichtbaren und nahen UV-Bereich untersucht worden. Der Grund dafür liegt in der Bedeutung des Moleküls für die gesamte organische Chemie und für die Theorien, die sich mit der Elektronenstruktur organischer Verbindungen befassen. Eine Vielzahl von Arbeiten behandelt deshalb auch die Zuordnung und Interpretation der Spektren[2,3,4,14]. In den letzten Jahren zeigten genaue Untersuchungen der Photoionisations- und Photoelektronenspektren, daß die auf Grund von theoretischen Überlegungen und Rechnungen erwarteten 10 besetzten teilweise entarteten Valenzelektronenorbitale des Molekül-Grundzustands Bindungsenergien im Bereich von 9 bis 30 eV haben[38]. Dementsprechend erwartet man über den Bereich des UV hinaus auch Anregungen im VUV-Bereich.

Bisher lag für den gesamten Bereich der Valenzelektronenanregungen kein zusammenhängendes Absorptionsspektrum vor. Eine zusammenfassende Arbeit von Jonsson und Lindholm[39], in der die elektronische Struktur des Benzols diskutiert wurde, mußte sich deshalb weitgehend auf Elektronenenergieverlustspektren von Lasettre, Skerbele, Dillon und Ross[5] als spektroskopisches Material stützen (Abb. 15d).

In diesem Abschnitt werden wir das Absorptionsspektrum von Benzol, wie es von uns im Bereich von 6 bis 36 eV gemessen worden ist, beschreiben. Dabei werden wir unsere Messungen mit den für Teilbereiche vorliegenden Ergebnissen anderer Autoren vergleichen und bei niedrigen Energien durch diese ergänzen. Die Interpretation, die für einzelne Absorptionsstrukturen gegeben worden ist, werden wir gleichzeitig mit angeben, soweit es sich um den seit längerem bekannten Absorptionsbereich bei niedrigen Energien handelt. Daran anschließend geben wir die Ergebnisse unserer Reflexionsmessungen an festem Benzol wieder. Schließlich werden wir die Absorptionsstrukturen bei höheren Anregungsenergien diskutieren unter Zuhilfenahme von Informationen aus Photoelektronen- und Massenspektren sowie theoretischen Rechnungen und Bindungseigenschaften der verschiedenen Orbitale.

5.1.1 Absorptionsspektren von dampfförmigem Benzol, Meßergebnisse, Vergleich mit anderen Messungen

Sowohl für die Absorptions- als auch für die Reflexionsmessungen wurde Benzol der Firma Merck als Probe verwandt (Benzol "Bezugssubstanz für die Gaschromatographie",

Artikel Nr. 9646). Die Reinheit betrugt 99,9 %. Der Dampfdruck beträgt bei Zimmertemperatur etwa 75 Torr.

Eine Übersicht über das Absorptionsspektrum im Bereich von 6 bis 36 eV gibt Abb. 11. In einem vergrößerten Maßstab zeigt Abb. 12 unsere Ergebnisse im Bereich von 6 bis 15 eV. Ausschnitte aus dem Spektrum sind in Abb. 13 und 14 wiedergegeben, die Kopien von Meßblättern sind. In Abb. 15a ist ergänzend zu unseren Messungen der Bereich für Anregungsenergien von 4,5 bis 7 eV gezeigt, wie er von Petruska[40] an einer Benzollösung gemessen worden ist. Die Abb. 15b bis 15d geben zum Vergleich die wichtigsten Messungen anderer Autoren wieder.

Man kann das Absorptionsspektrum von dampfförmigem Benzol grob in fünf Bereiche einteilen:

Bereich 1: 4,5 - 5,64 eV, $^1B_{2u}$

Bereich 2: 6,0 - 6,7 eV, $^1B_{1u}$

Bereich 3: 6,6 - 7,3 eV, $^1E_{1g}$

Bereich 4: 6,8 - 9,215 eV, erstes Rydbergseriengebiet

Bereich 5: 9,16 - 36 eV, zweites Rydbergseriengebiet und Kontinuum

Die Bereiche 1, 2 und 3 sind mehrfach ausführlich untersucht und zusammenfassend diskutiert worden[2,3,14].

Bereich 1: 4,5 - 5,64 eV, $^1B_{2u}$

Dieser Bereich (Abb. 15a) ist nicht im Rahmen unserer Messungen untersucht worden. Wie Abb. 15a zeigt, handelt es sich bei der Absorption bei 4,77 eV um eine schwache Bande mit regelmäßiger Schwingungsstruktur. Rechnungen führen darauf, daß diese Bande zu dem verbotenen Übergang $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ gehört[3,14]. Eingehend ist dieser Bereich mit solcher Auflösung, daß sogar die Rotationsstruktur der Banden beobachtet werden konnte, von Callomon, Dunn und Mills[41] untersucht und diskutiert worden.

Bereich 2: 6 - 6,7 eV, $^1B_{1u}$

Bei ca. 6 eV setzt eine starke Absorption ein (Abb. 11, 12, 15). Dieses intensive System zeigt diffuse Schwingungsbanden, wobei der energetische Abstand der Maxima ungefähr 0,10 eV beträgt. Die Zuordnung dieses Übergangs ist noch nicht eindeutig bestimmt. Nahezu sicher ist , daß die Bande zu einem π-π^*-Übergang gehört und die

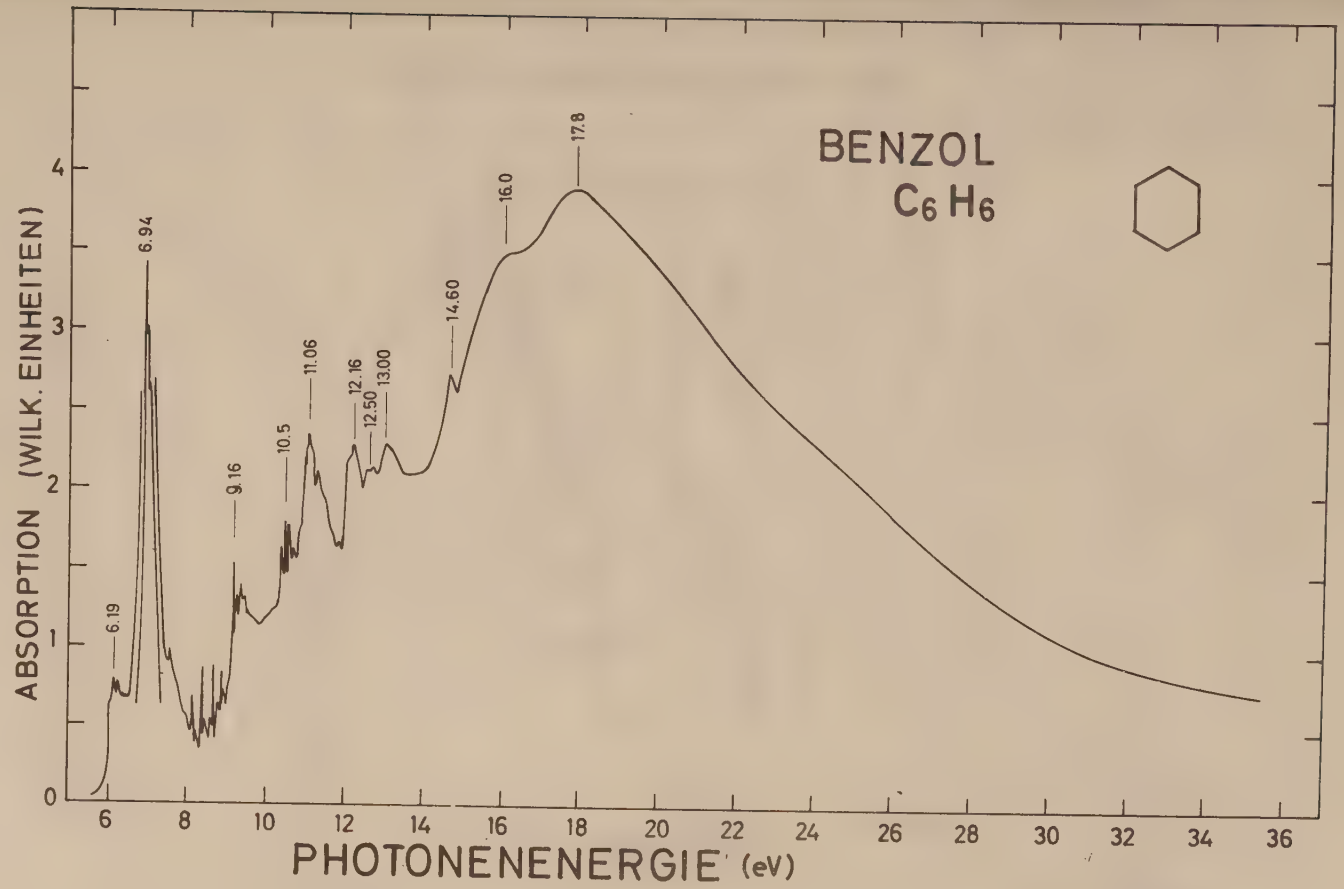


Abb. 11 Absorptionsspektrum von dampfförmigem Benzol, Übersicht

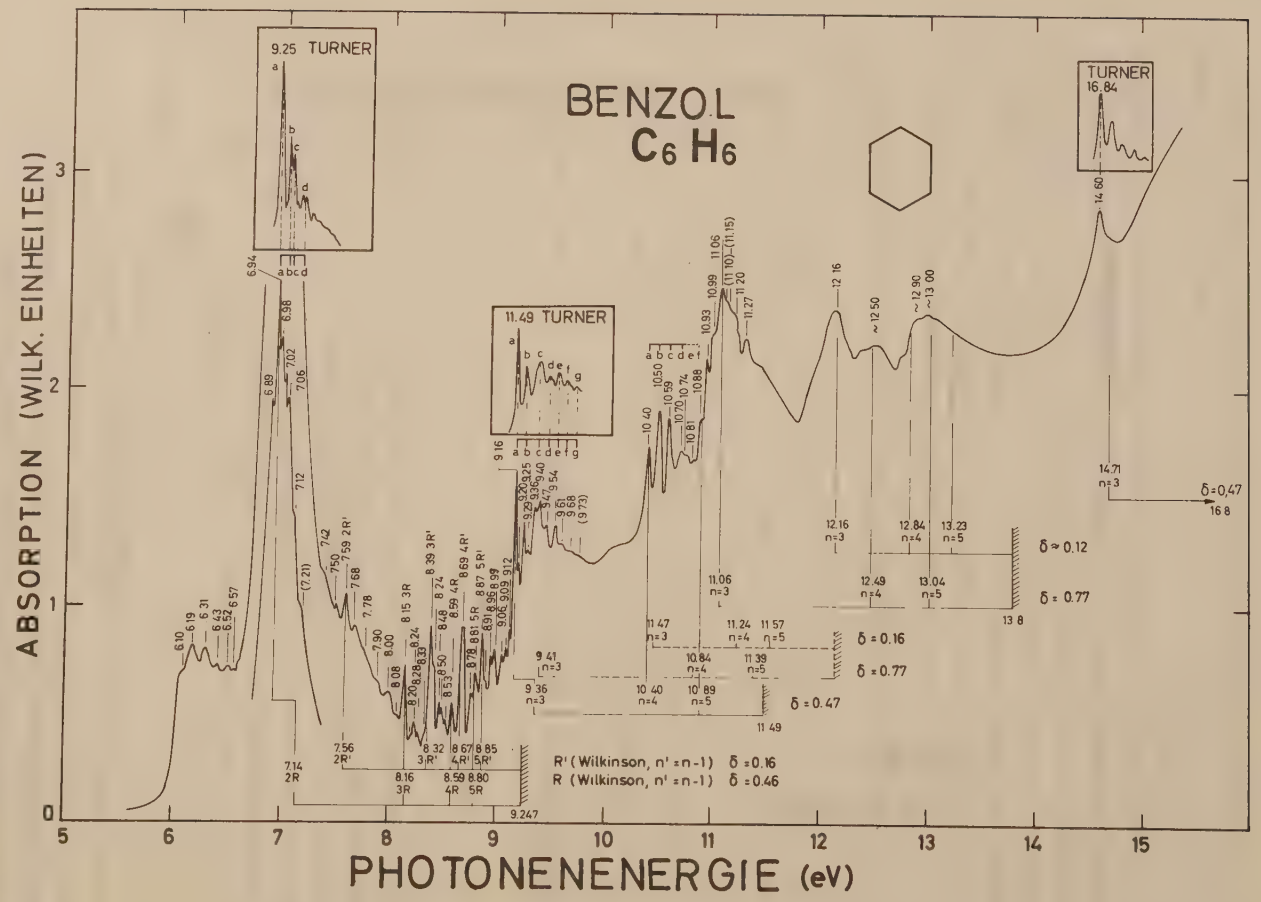


Abb. 12 Absorptionsspektrum von dampfförmigem Benzol, Ausschnitt von 6 bis 15 eV

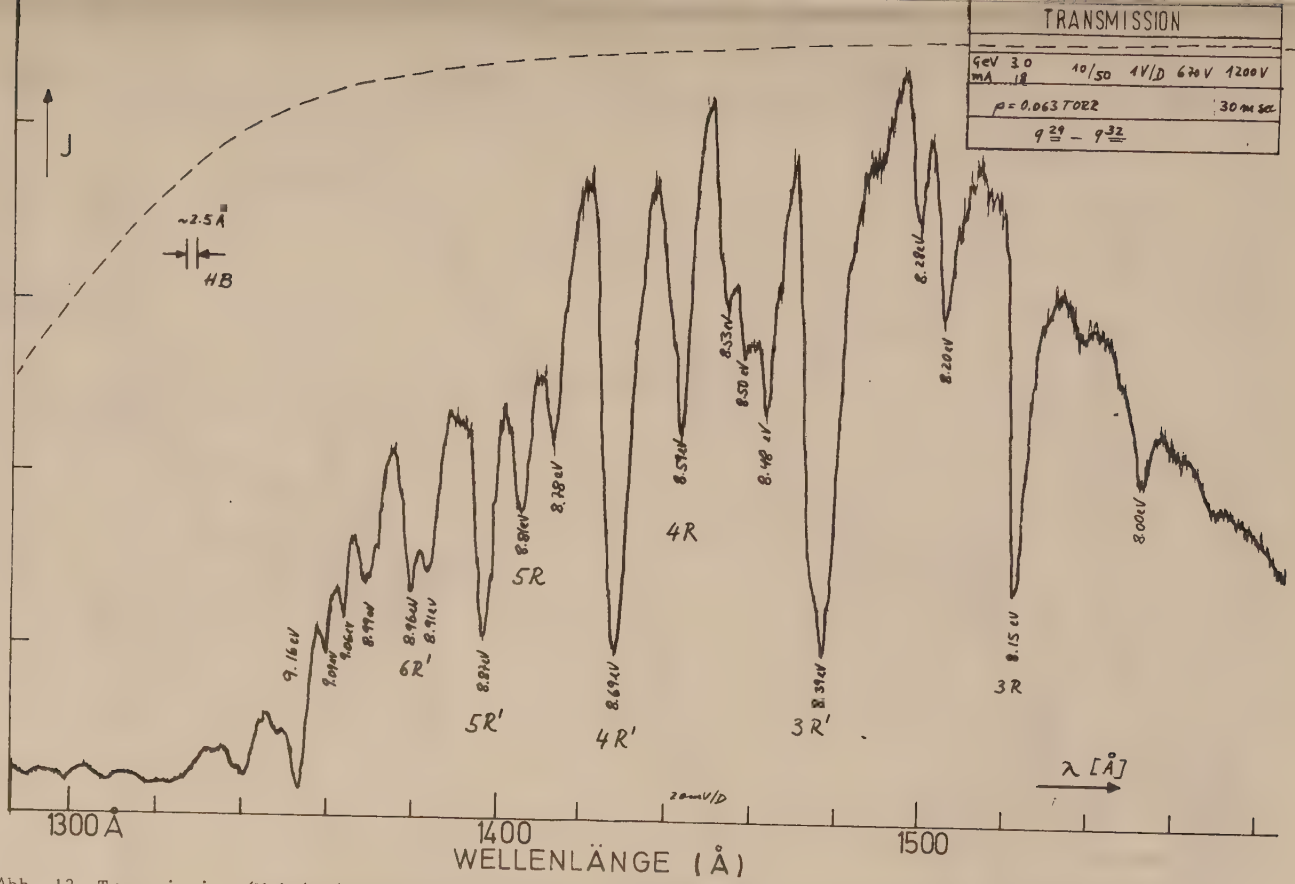


Abb. 13 Transmission (Multiplierstrom I) von dampfförmigem Benzol im Bereich 8 bis 9,2 eV. Neben der Meßkurve ist gestrichelt der spektrale Verlauf des direkten Spektrums wiedergegeben.

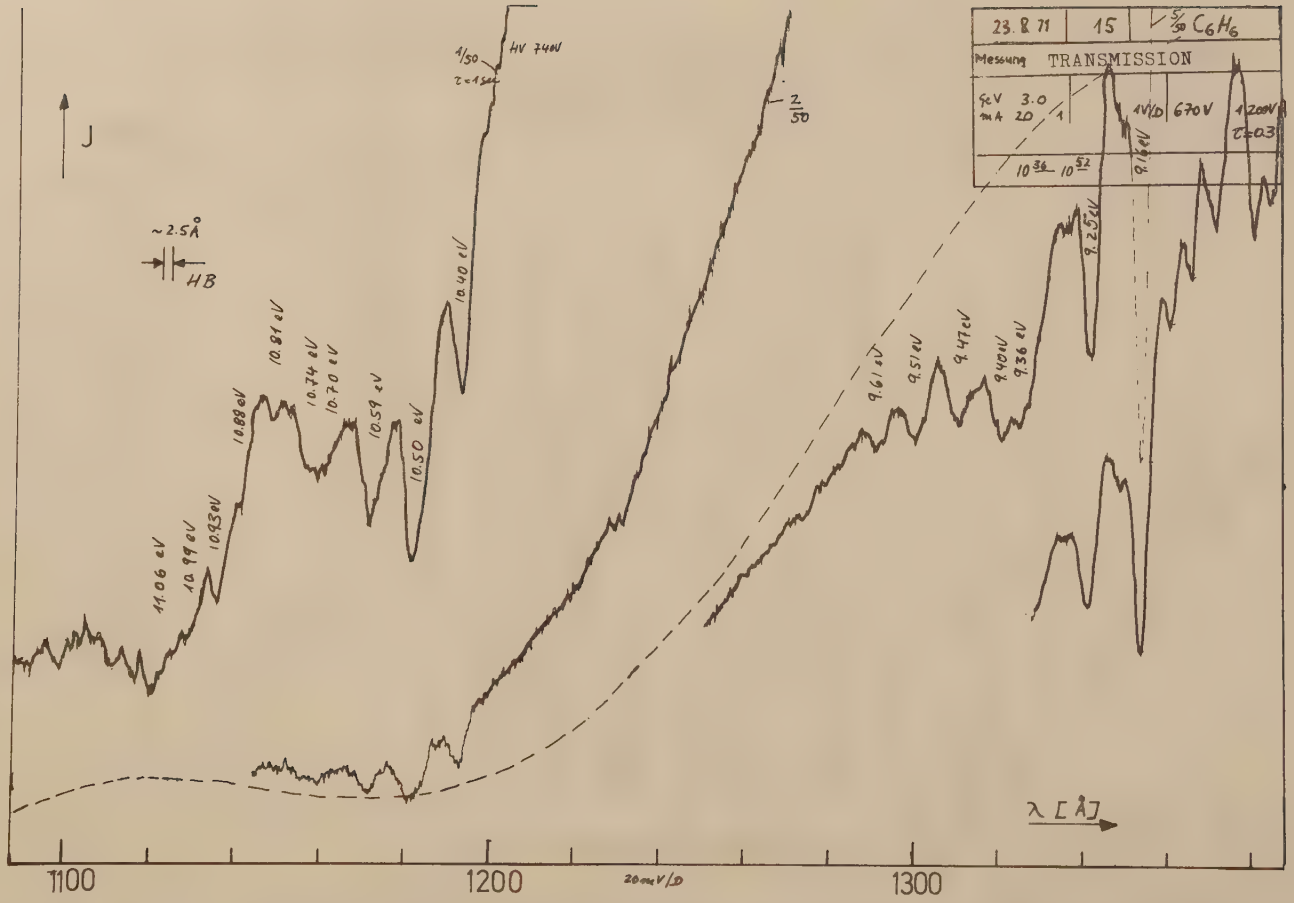


Abb. 14 Transmission (Multiplierstrom I) von dampfförmigem Benzol im Bereich 9 bis 11,1 eV. Neben der Meßkurve ist gestrichelt der spektrale Verlauf des direkten Spektrums wiedergegeben.

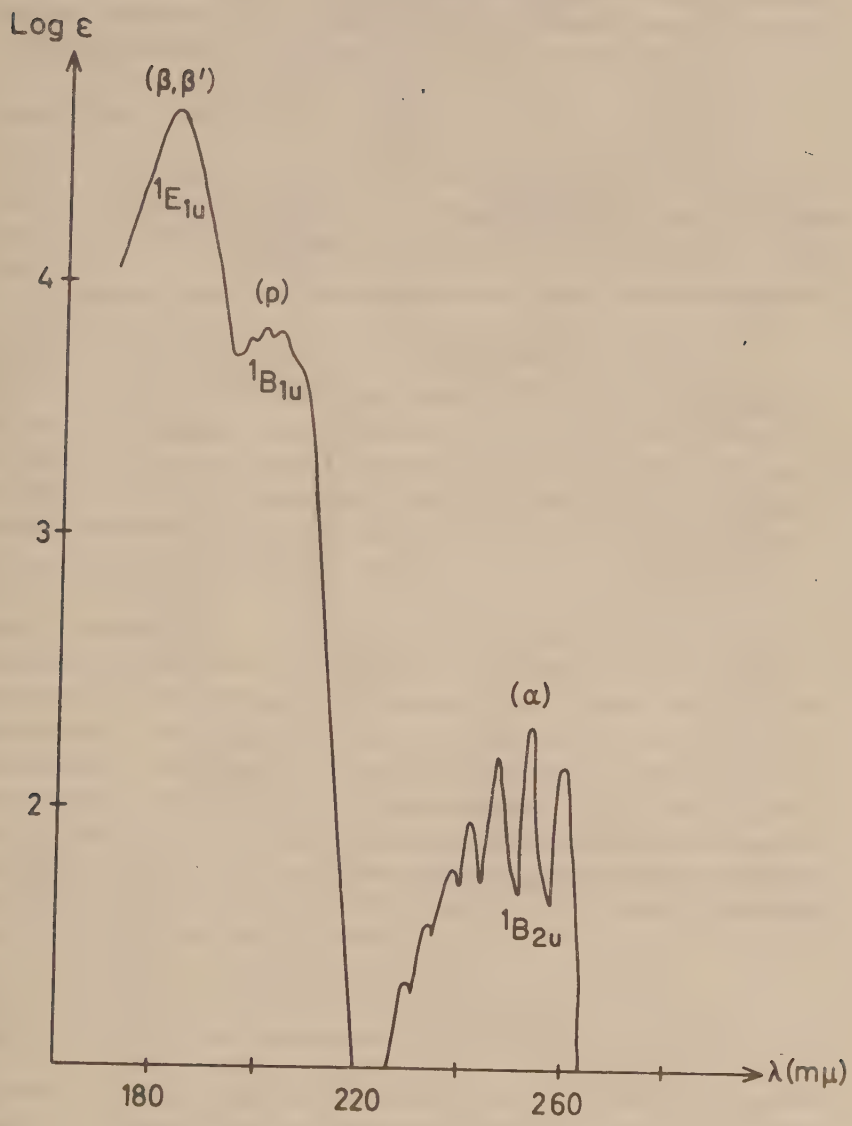


Abb. 15 a Lösungsspektrum von Benzol nach Petruska[40] im Bereich von 4,5 bis 7 eV

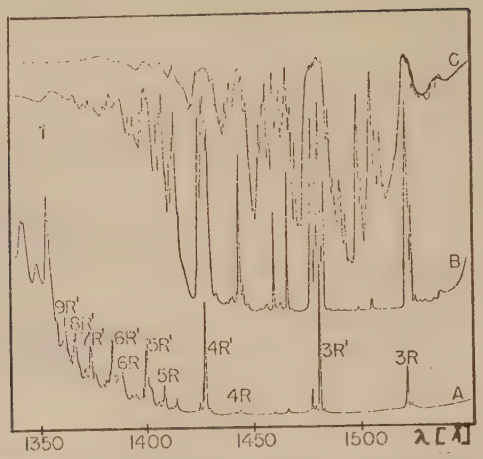


Abb. 15b Densitometerkurve eines Absorptionsspektrums von Benzol im Bereich 8,0 bis 9,3eV nach Wilkinson (1956)[43]

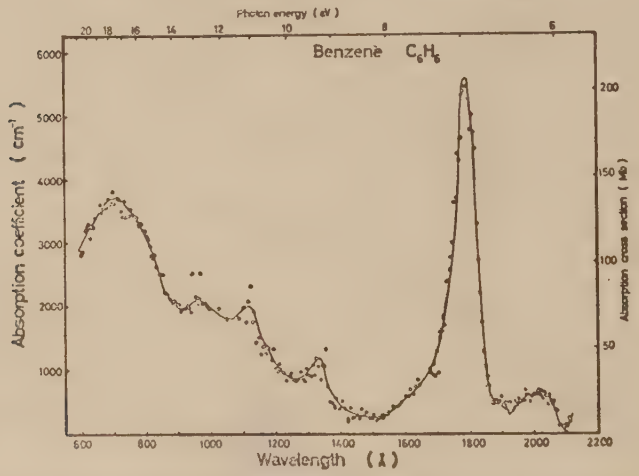


Abb. 15c Absorptionsspektrum von Benzol im Bereich von 6 bis 22eV nach Yoshino, Takeuchi, Suzuki und Wakiya (1971)[44c]

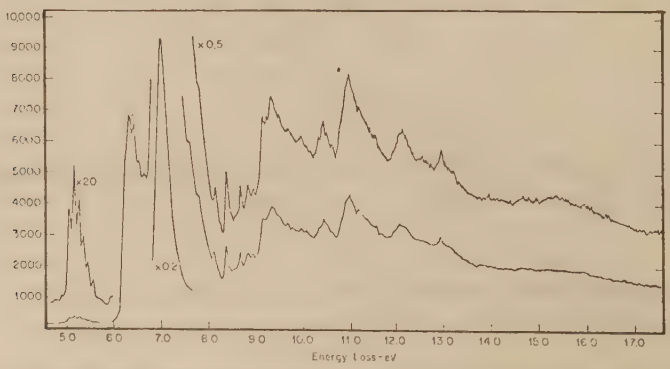


Abb. 15d Energieverlustspektrum von Benzol nach Lassettre, Skerbele, Dillon und Ross (1968)[7b]

meisten MO-Berechnungen ergeben, daß es sich dabei um den Übergang $^1B_{1u} \leftarrow ^1A_{1g}$ handelt[3,14]. Das Auftreten dieses nach den Symmetrieauswahlregeln verbotenen Übergangs wird durch die teilweise Aufhebung der Molekülsymmetrie auf Grund von Schwingungsanregungen erklärt.

Bereich 3: 6,6 - 7,3 eV, $^1E_{1u}$

Ab 6,6 eV schließt sich den diffusen Banden ein sehr starkes Kontinuum an (Abb. 12). Dem Kontinuum sind mehrere scharfe Maxima bei ca. 6,9 eV überlagert. Diese intensive Absorptionsbande wird als ein erlaubter $^1E_{1u} \leftarrow ^1A_{1g}$ Übergang gedeutet[3,14].

Bereich 4: 6,93 - 9,25 eV, erstes Rydbergseriengebiet

Noch dem starken Kontinuum überlagert, schließt sich zu höheren Energien ein Gebiet mit einer Reihe scharfer Banden an (Abb. 12). Sie wurden zuerst von Price und Wood[42a] beobachtet und zwei Rydbergserien zugeordnet, die beide gegen 9,25 eV konvergieren. Die dem Kontinuum bei 6,94, 7,02, 7,06 und 7,12 eV überlagerten Strukturen können als das n=3 Mitglied der ersten Serie und deren Schwingungsstruktur gedeutet werden[42b] (vgl. 5.1.3).

Dieser Spektralbereich der ersten Rydbergserien wurde ausführlich und mit besserer Auflösung als wir sie erreichen konnten mit einem 6 m Spektrographen mit senkrechtem Einfall von Wilkinson[43] photographiert. Mit Ausnahme von nicht aufgelösten Details sind unsere Ergebnisse in diesem Bereich in sehr guter Übereinstimmung mit dieser Arbeit. Wilkinson fand insgesamt 4 Rydbergserien R, R', R'', R'''), die alle zu dem gleichen Ionisationspotential bei 74587 cm^{-1} $\hat{=}$ 9,247 eV konvergieren. Die Serien R und R' entsprechen dabei (mit einer Änderung von δ) den beiden Serien, die Price und Wood bereits beobachtet hatten. Sie treten am stärksten auf und sind in unseren Abbildungen 12 und 13 besonders gekennzeichnet. Aus diesen Serien kann man mit großer Genauigkeit das erste Ionisationspotential von Benzol bestimmen (vgl. Abb. 13 und 15b).

Bereich 5: 9,16 - 35 eV, zweites Rydbergseriengebiet und Kontinuum

Beginnend mit einer scharfen Absorptionsbande bei 9,16 eV und teilweise mit dem Bereich 4 noch überlappend, schließt sich ein Gebiet mit weiteren Serien scharfer Banden an, die einem ansteigenden Kontinuum überlagert sind (Abb. 12). Der Absorptionsquerschnitt hat ein breites, intensives Maximum bei 17,80 eV. Zu höheren

Energien bis hin zu der Grenze unseres Experiments bei 36 eV fällt dann der Absorptionsquerschnitt ohne weitere starke Struktur glatt ab (Abb. 11). Mit Ausnahme zusätzlicher Details, die unsere Messung wiedergibt, ist der Gesamtverlauf in diesem Spektralbereich in guter Übereinstimmung mit Absorptionsmessungen von Bunch, Cook, Ogawa und Ehler[44a], Person[44b] und Yoshino und Mitarbeitern[44c] (Abb. 15c). Andeutungen von der Gruppe von Banden von 9,16 bis 9,80 und von 10,40 bis 10,80 eV finden sich in photographischen Aufnahmen von Price und Walsh[42b]. Die zusätzliche Struktur, die in Spektren von Goto[45] zwischen 9,6 und 10,40 eV auftaucht, wird durch unsere Spektren nicht bestätigt. Die vier Banden beginnend bei 10,40 eV und der allgemeine Anstieg der Absorption bei 11,0 eV treten als Autoionisationsstruktur in den Massenspektren von Dibeler und Reese[46a] und Brehm[46b] auf.

Wegen der bei diesem Experiment benutzten experimentellen Methode (photoelektrische Registrierung, fensterlose Absorptionskammer) sind wir nicht in der Lage, die von El Sayed, Kasha und Tanaka[47] ohne Abbildung angegebene Schwingungsstruktur in der Gegend von 14 bis 16 eV mit Sicherheit nachzuweisen. Da der Absorptionsquerschnitt in diesem Spektralbereich sehr groß ist, muß der Dampfdruck klein gehalten werden, um nicht in die Sättigung der Absorption zu gelangen. Kleine Druckschwankungen machen sich deshalb bereits als störendes Signal bemerkbar und sind nur schwer von echter Absorptionsstruktur zu trennen. In mehreren Spektren erscheint jedoch das Maximum bei 14,6 eV aufgelöst mit Banden bei 14,69 und 14,79 eV. Auf dem folgenden Kontinuum ist noch eine schwache Struktur bei 15,73 eV zu erkennen.

Vergleich mit Elektronenenergieverlustmessungen

Für Benzol liegen mehrere Energieverlustmessungen mit schnellen Elektronen vor, die zwar eine geringere Auflösung als die optischen Spektren zeigen, dafür aber den gesamten Bereich der Valenzelektronenanregung überdecken[6a,b,7a], und deshalb hier zum Vergleich mit unseren optischen Messungen herangezogen werden können. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung im allgemeinen spektralen Verlauf, insbesondere, wenn man durch Faltung mit einer experimentell bedingten Funktion aus der Verlustfunktion eine zum Absorptionsquerschnitt proportionale Größe ableitet[48].

Wegen der vergleichsweise guten Auflösung, die in den Elektronenstoßexperimenten von Lasettre et al.[6b] erreicht wurde, sind diese Messungen mehrfach zur Diskussion der Elektronenspektren von Benzol herangezogen worden[38,39,15a]. Sie wurden bis zu Energien von 17 eV durchgeführt (Abb. 15d). Der Vergleich der Anregungsspektren mit unseren Ergebnissen zeigt, daß diese Untersuchungen zwar die energetische Lage und die ungefähre Struktur der Maxima richtig wiedergeben, daß jedoch der allgemeine Verlauf des Spektrums und die relative Größe der Oszillatorstärken diesen Spektren nicht entnommen werden kann. Der optische Absorptionsquerschnitt steigt mit überlagerten feineren Strukturen z.B. oberhalb 11 eV weiter an, während die Anregungsfunktion im allgemeinen Verlauf konstant bleibt. Darüber hinaus kann auch im Vergleich zu diesen hochauflösenden Energieverlustmessungen das optische Experiment besser auflösen: so fehlt in den Anregungsspektren z.B. die scharfe Bande bei 9,16 eV, ebenso die Schwingungsstruktur um 10,5 eV.

5.1.2 Reflexionsspektren von festem Benzol, Meßergebnisse, Vergleiche mit anderen Messungen

Die Reflexionsspektren von kondensierten Aufdampfschichten von Benzol wurden für Photoenergien von 10 bis 30 eV aufgenommen. Es wurden keine Untersuchungen der Schichtstruktur durchgeführt. Vermutlich lagen polykristalline Proben vor. Vier Moleküle bilden die Einheitszelle des orthorhombischen Benzolkristalls[49].

Die meisten Proben wurden bei Temperaturen von ca. 25 K aufgedampft, einige bei 100 K. Die Reproduzierbarkeit der Reflexionsspektren bei verschiedenen Aufdampfbedingungen war nicht gut. Es änderten sich nicht nur die absoluten Reflektivitäten merklich, in gewissen Grenzen änderte sich auch der spektrale Verlauf der Reflektivität. In mehreren Experimenten versuchten wir die Proben zu tempern und durch Variation der Aufdampfbedingungen besser definierte Verhältnisse zu schaffen. Das gelang uns nicht in befriedigender Weise. Wir konnten lediglich feststellen, daß die Beschaffenheit der Oberfläche und die durch Rauhigkeit der Oberflächen hervorgerufene Änderung der Reflektivität empfindlich von den jeweiligen Bedingungen des Experiments abhängt. Eine wesentliche Verbesserung wäre die gleichzeitige Untersuchung der Struktur der Schichten (z.B. durch Elektronenbeugung) während des Experiments. Darüber hinaus erscheinen Messungen an Benzoleinkristallen sehr interessant. Solche Messungen erfordern jedoch einen wesentlich größeren experimentellen Aufwand.

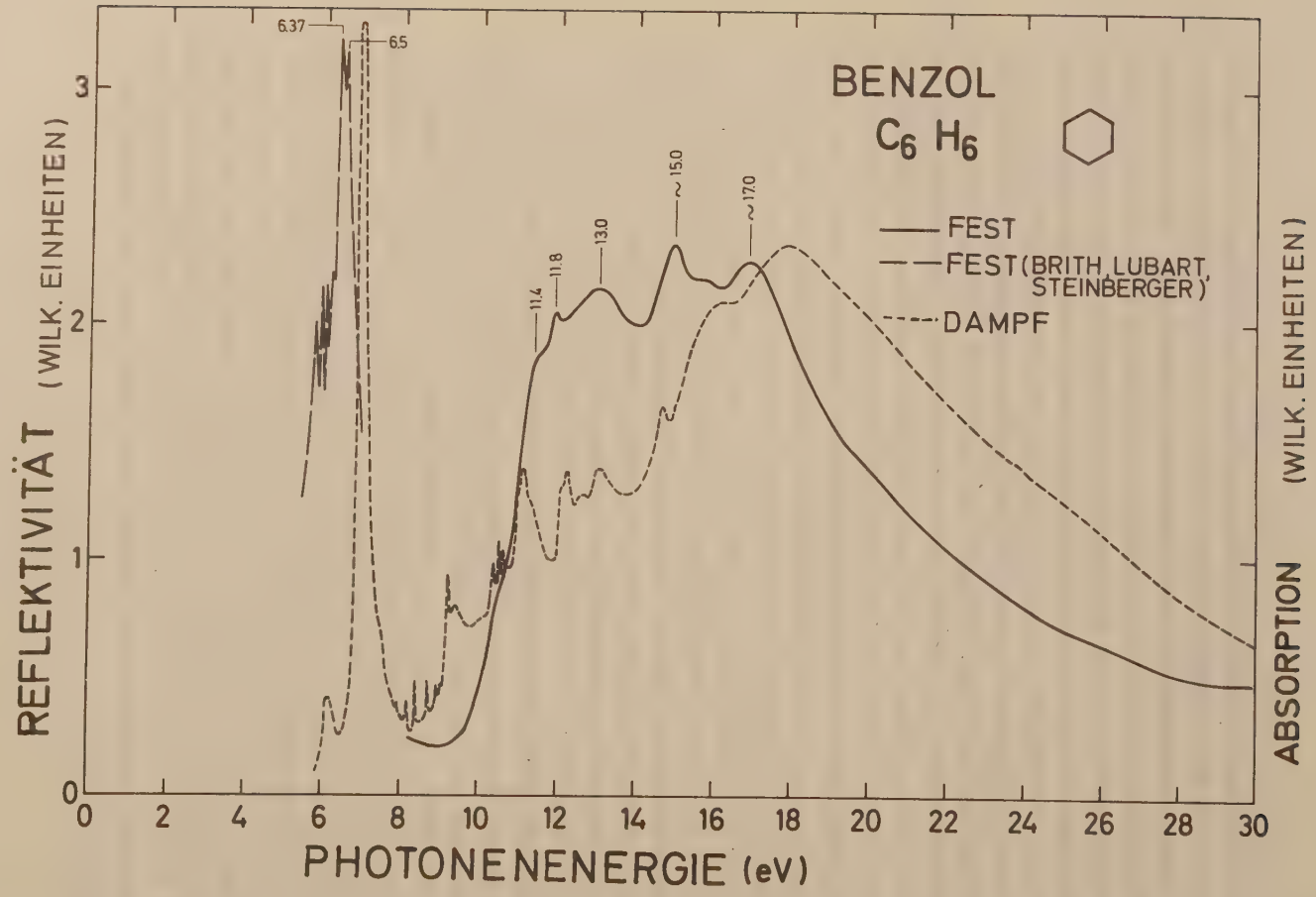


Abb. 16 Reflexion von festem Benzol, ausgezogene Linie: diese Arbeit, gestrichelte Linie: Birth, Lubart und Steinberger[51b]. Zum Vergleich ist das Absorptionsspektrum von dampfförmigem Benzol ebenfalls gezeigt.

In Abb. 16 ist ein Reflexionsspektrum von festem Benzol wiedergegeben, das mit einem goldbedampften Edelstahlplättchen als Aufdampfunterlage gewonnen wurde. Die Maxima bei 15,0 und 17,0 eV traten in dem hier wiedergegebenen Intensitätsverhältnis in allen Spektren auf. Im Vergleich dazu sind die beiden ersten Maxima (11,8 und 13,0 eV) in einigen von uns gemessenen Spektren deutlich kleiner als hier gezeigt. In der Abbildung sind auch die Ergebnisse von Brith, Lubart und Steinberger[50] eingetragen, die im Bereich von 5,6 bis 6,5 eV an polykristallinen Aufdampfschichten die Reflektivität von festem Benzol bestimmt haben. Die maximale Reflektivität wurde von diesen Autoren mit 15 % angegeben. Die Anpassung der beiden Teilbereiche in unserer Abbildung ist willkürlich vorgenommen worden, da in dem Zwischenbereich von 6,5 bis 9 eV keine Messungen vorliegen. Untersuchungen von Benzol in fester Edelgasmatrix[51] bis 8,2 eV, an flüssigem Benzol bis 10,5 eV[52] sowie Energieverlustspektren an festem Benzol[53] zeigen jedoch auch für den Zwischenbereich keine ausgeprägte Struktur.

Gegenüber der Absorption des Gases hat sich die intensive Reflexionsbande bei ca. 6,9 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Sie wird von dem erlaubten, im Molekül entarteten $^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ Elektronenübergang verursacht. Auf Grund des Kristallfeldes wird die Entartung aufgehoben und eine Aufspaltung beobachtet. Die deutliche Schwingungsstruktur auf der niederenergetischen Flanke stammt von dem im Festkörper erlaubten Elektronenübergang $^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$[50]. Bei Energien oberhalb von 10 eV kann man keine eindeutige Zuordnung zwischen dem Absorptionsspektrum des Gases und dem Reflexionsspektrum treffen.

5.1.3 Diskussion des Absorptionsspektrums

Die niedrigsten angeregten Zustände von Benzol sind weitgehend durch die π-Elektronen des Moleküls bestimmt. Die π-π^*-Anregungen sind oft diskutiert worden[2,3,4,14]. Wir geben deshalb für die Erklärung der Absorptionsstrukturen im Bereich 1 und 2 hier nur das Ergebnis[2] wieder.

Die 6 π-Elektronen des Benzolmoleküls, das Molekül gehört zur Punktgruppe D_{6h}, bilden im Grundzustand die Konfiguration $(a_{2u})^2(e_{1g})^4$ und damit den Molekülzustand $^1A_{1g}$. Wenn ein Elektron aus dem obersten besetzten Orbital in das unterste im Grundzustand nicht besetzte antibindenden $1e_{2u}$-Orbital gebracht wird $(^1A_{1g}) \hat{=} \ldots\ 1a_{2u}^2\ 1e_{1g}^4 \rightarrow \ldots\ 1a_{2u}^2\ 1e_{1g}^3\ 1e_{2u}$ können aus dieser neuen Elektronenkonfiguration insgesamt 6 neue Elektronenzustände des Moleküls gebildet werden, je nach der relativen Orientierung der Elektronenbahnen untereinander. In Abb. 17 sind diese möglichen

Zustände, die hauptsächlich auf Grund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung energetisch nicht zusammenfallen, entsprechend ihrer Zuordnung zur Lage bestimmter Absorptionsbanden im Spektrum angeordnet (vgl. Abb. 12, 15). Nach den Symmetrieauswahlregeln ist nur der Übergang $^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ erlaubt. Er wird deshalb der intensivsten Bande im Spektrum bei 6,9 eV zugeordnet. Ausgezogen sind die Übergänge, die spektroskopisch identifiziert werden können[2]. Die mutmaßliche Lage der zwei Zustände $^3E_{1u}$, $^3B_{2u}$, die spektroskopisch nicht beobachtet worden sind, ist gestrichelt angegeben.

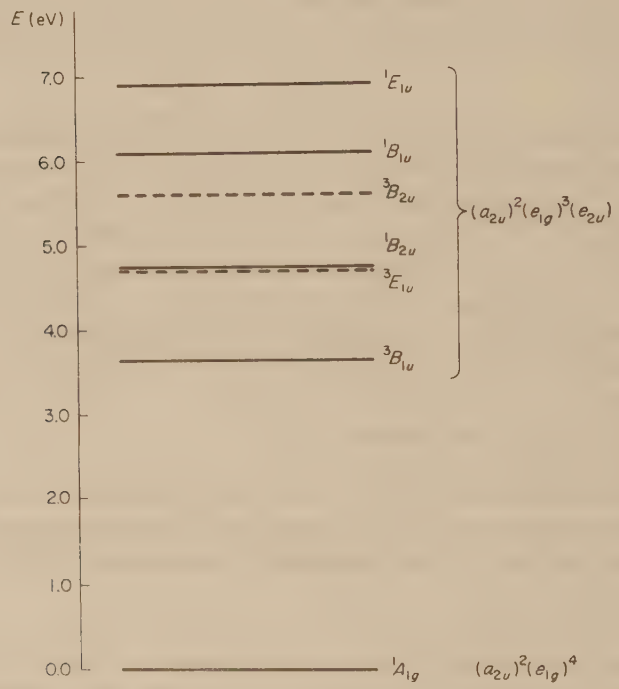


Abb. 17 Angeregte π-Zustände des Benzolmoleküls nach Herzberg[2]

Höhere angeregte Zustände des Moleküls erwartet man auf Grund verschiedener anderer Prozesse: π-Elektronen werden in höhere unbesetzte π-Orbitale gebracht, Anregung von Elektronen zu Rydbergserien und schließlich auf Grund der Anregung von σ-Elektronen, die fester gebunden sind. Zur Diskussion der Absorptionsspektren oberhalb des intensiven π-π^*-Übergangs betrachten wir deshalb zunächst alle 30 Valenzelektronen des Benzolmoleküls im Grundzustand. Die Elektronen der das Molekül bildenden 6 Kohlenstoff- und 6 Wasserstoffatome verteilen sich, wie in dem linken Teil der Abb. 18 angegeben, auf die 10 Orbitale oberhalb der stärker gebundenen C- 1s Rumpfelektronen. In dieser Abbildung, einem vereinfachten Korrelationsdiagramm, sind die Orbitale entsprechend ihren Bindungsenergien angeordnet.

Die Eigenschaften der Molekülorbitale sind in starkem Maße durch ihre Symmetrie bestimmt (vgl. 8.3). Nach ihrer ungefähren Form, je nachdem, aus welchen atomaren Wellenfunktionen die Benzol Molekülorbitale hauptsächlich aufgebaut sind[54a], kann man die 10 besetzten Orbitale grob in drei Gruppen einteilen: aus den atomaren C-$2p_z$-Funktionen werden die reinen π-Orbitale $1e_{1g}$ und $1a_{2u}$ gebildet, sie haben eine geringe Bindungsenergie. Orbitale mit sogenanntem r- und t-Charakter (radial und tangential) werden, je nachdem, ob sie stärker C-H (radial) oder C-C (tangential) bindend sind, aus den atomaren C-$2p_x$ (r) und $2p_y$ (t) und H-1s Funktionen aufgebaut, σ-Orbitale mit s-Charakter aus den C-2s und H-1s Funktionen. Diese Verhältnisse veranschaulicht noch einmal Abb. 19, in der die Bindungsenergien der ververschiedenen Orbitale gegen die Drehimpulsquantenzahl m_ℓ des Drehimpulses um die 6-zählige Symmetrieachse des Moleküls aufgetragen sind. Durch die Verbindungslinien sind die drei Gruppen von Orbitalen zu Bändern zusammengefaßt, die sich teilweise überlappen[54b].

Die Frage der Reihenfolge der Orbitale ist nicht in allen Punkten gesichert; ungeklärt ist aber lediglich die Reihenfolge von $1a_{2u}$ und $3e_{2g}$. Einen Überblick über die Ergebnisse verschiedener MO-Rechnungen gibt Abb. 20, in der die Bindungsenergien der besetzten Orbitale im Grundzustand, so wie sie von verschiedenen Autoren angegeben werden, zusammengestellt sind[54].

Experimentell erhält man Auskunft über die energetische Lage der besetzten Orbitale im Benzolmolekül durch Photoionisationsmessungen[55] und Photoelektronenspektren[38,56]. Ein Photoelektronenspektrum von Turner et al.[38] für Benzol ist im rechten Teil der Abb. 18 wiedergegeben. Diesem Spektrum haben wir die in Abb. 18 und 19 angegebenen Bindungsenergien entnommen. Für drei Ionisationsorbitale ist deutlich Schwingungs-

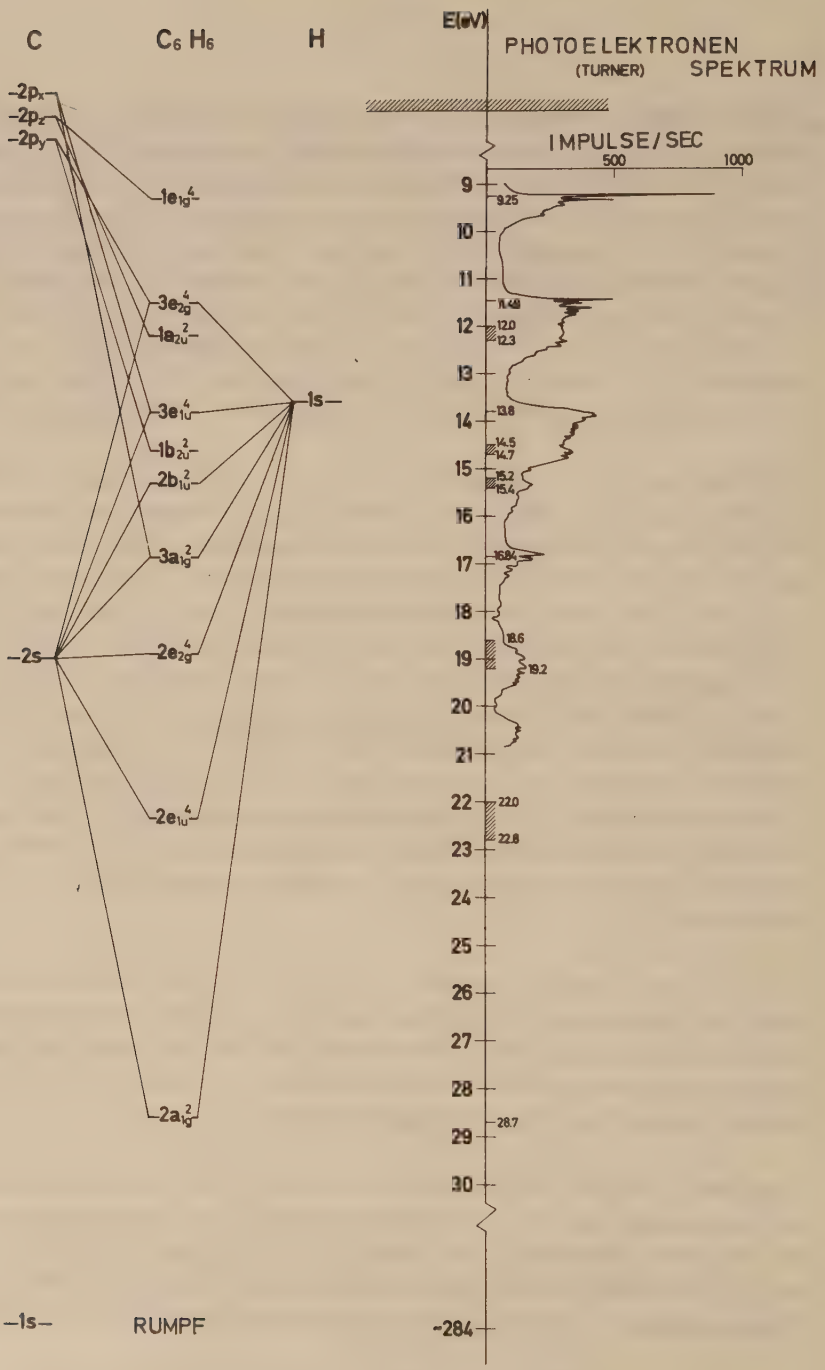


Abb. 18 Anordnung der Molekülorbitale des Benzols im Grundzustand und Photoelektronenspektrum nach Turner et al.[38]

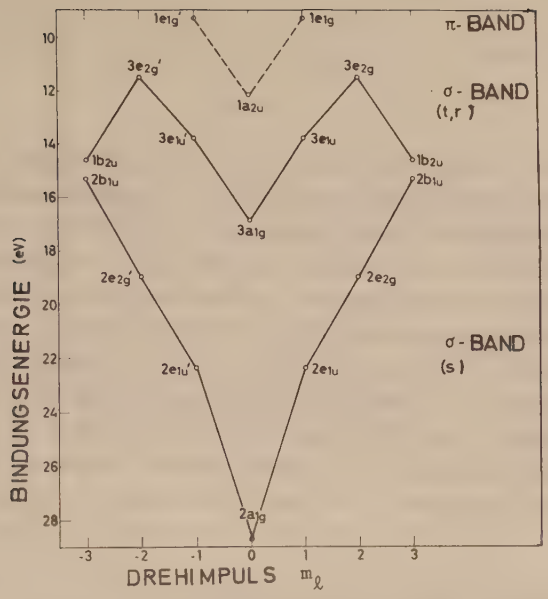


Abb. 19 Anordnung der Molekülorbitale des Benzolmoleküls im Grundzustand nach [54e]

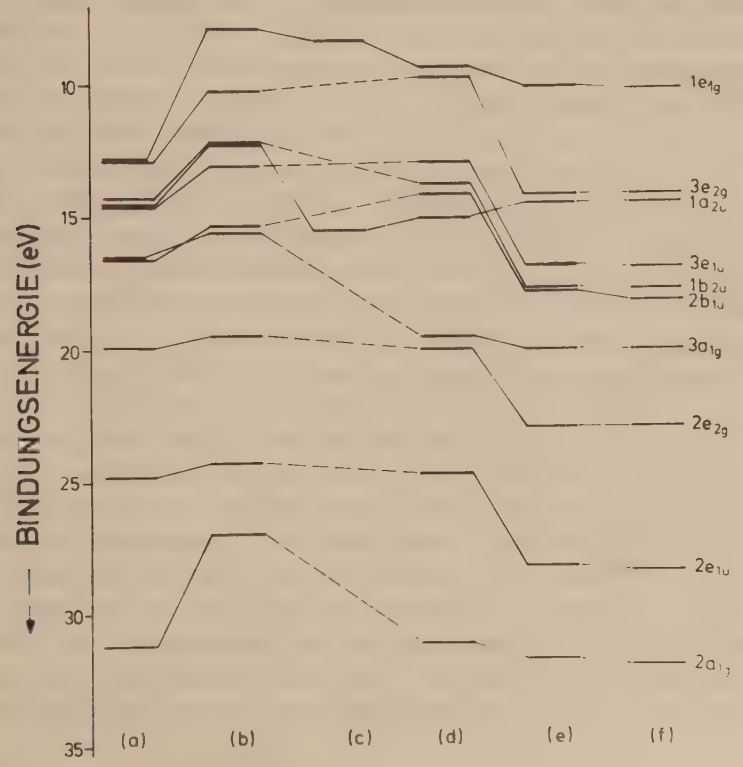


Abb. 20 Anordnung der Molekülorbitale des Benzolmoleküls im Grundzustand nach verschiedenen Rechnungen, Referenz a bis f entspricht [54a] bis [54f]

struktur zu erkennen. Sie entsteht dadurch, daß das bei dem Prozeß der Elektronenemission zurückbleibende Ion zusätzlich zu Schwingungen angeregt wird. Solche Photoelektronenspektren allein geben noch keine Auskunft über die kritische Zuordnung der beobachteten Ionisationspotentiale zu bestimmten Molekülorbitalen. Neuere Photoelektronenspektren von Price und Streets[56b] an Benzol und seinen Fluorderivaten (einzelne oder mehrere H Atome sind durch Fluor ersetzt), scheinen dafür zu sprechen, daß das zweite Ionisationspotential dem π-$1a_{2u}$ Orbital zuzuordnen ist, das dritte dem σ-$3e_{2g}$. Bis auf diese Unsicherheit ist jedoch die Reihenfolge und Anordnung der Orbitale, gestützt auf MO-Rechnungen, Bindungsverhältnisse und Ergebnisse von Massenspektren[46] sowie auf Grund der genannten Photoelektronenspektren, in der angegebenen Weise als gesichert anzusehen.

Die Bindungsenergien der einzelnen Orbitale zusammen mit der in Abb. 18 getroffenen Zuordnung, die auch den neueren MO-Rechnungen entspricht (Abb. 20), sind in Tabelle 3 in den Spalten 1 und 2 noch einmal zusammengestellt. In der Spalte 3 sind die Bindungseigenschaften der betreffenden Orbitale angegeben, so wie sie sich aus dem Korrelationsdiagramm[2] sowie den Koeffizienten der atomaren Wellenfunktionen in LCAO-Rechnungen[54a] ablesen lassen. An Hand der Tabelle 3 werden wir das gemessene Absorptionsspektrum nun weiter interpretieren. Wir ordnen die scharfen Banden oberhalb des intensiven π-π^* $^1E_{1u}$-Übergangs verschiedenen Rydbergserien zu, die zu den verschiedenen Ionisationspotentialen hin konvergieren. Dazu haben wir in der vierten Spalte der Tabelle alle möglichen nach den Symmetrieauswahlregeln erlaubten Übergänge von den verschiedenen Orbitalen des Grundzustands zu Rydbergzuständen angegeben. Für die Rydbergserien ist dabei die in solchen Fällen übliche doppelte Schreibweise[11b] benutzt worden. Es ist sowohl die Darstellung in der Gruppe D_{6h} angegeben, als auch neben der Hauptquantenzahl n eine Einteilung nach dem Bahndrehimpuls s, p und d. Orbitale mit höherem Bahndrehimpuls wurden nicht berücksichtigt. Die zweite Einteilung nach dem Bahndrehimpuls entspricht dem Grenzfall der vereinigten Atome (united atom limit). Sie ist dann eine gute Näherung, wenn die wasserstoffähnlichen Rydbergorbitale groß im Vergleich zu der Molekülausdehnung sind. In der Tabelle sind zusätzlich die Polarisationsrichtungen bezüglich der Molekülebene und der Charakter $\chi(\sigma_h)$ des Rydbergorbitals bei Spiegelung an der Molekülebene angegeben. Man kann erwarten, daß wegen der abnehmenden Überlappung mit dem totalsymmetrischen Grundzustand die Oszillatorstärken und die Quantendefekte δ von s über p zu d-symmetrischen Orbitalen abnehmen[11b]. Da ferner ein negativer Charakter $\chi(\sigma_h)$ gleichbedeutend ist mit einer Knotenebene des Rydbergorbitals in der Molekül-

BINDUNGSENERGIEN (eV) (a)	(b)	(c)	(d)	(e)	ORBITAL (d) (f)	BINDUNGS-EIGENSCHAFTEN (f) (g)	GRUPPENTHEORETISCH ERLAUBTE RYDBERGSERIEN s SYM	s POL	s $\chi(\sigma_h)$	p SYM	p POL	p $\chi(\sigma_h)$	d SYM	d POL	d $\chi(\sigma_h)$	SCHWINGUNGSSTRUKTUR BEOBACHTET (e)
9.247	9.248	9.248	9.3	9.247	$1e_{1g}^4$	schwach CC-bindend π-Typ				npa_{2u} npe_{1u}	∥ ⊥	-1 +2				ja
	11.489	11.5	11.45	11.49	$3e_{2g}^4$	schwach CC-bindend schwach CH-bindend tr-Typ				npe_{1u}	∥	+2				ja
			12.15	12.0- 12.3	$1a_{2u}^2$	stark CC-bindend π-Typ	nsa_{1g}	⊥	+1				nda_{1g} nde_{1g}	⊥ ∥	+1 -2	nein
	13,9	13,85	13,8		$3e_{1u}^4$	stark CH-bindend CC-nicht-bindend r-Typ	nsa_{1g}	∥	+1				nda_{1g} nde_{2g} nde_{1g}	∥ ∥ ⊥	+1 +2 -2	nein
			14,65	14.5- 14.7	$1b_{2u}^2$	stark CC-bindend CH-nicht-bindend t-Typ							nde_{2g}	∥	+2	nein
		15.5	15.40	15.2- 15.4	$2b_{1u}^2$	CC-anti-bindend stark CH-bindend s-Typ							nde_{2g}	∥	+2	nein
16.84			16.85	16.84	$3a_{1g}^2$	schwach CC-bindend stark CH-bindend r-Typ				npe_{1u} npa_{2u}	∥ ⊥	+2 -1				ja
			18.6- 19.2	18.7- 19.2	$2e_{2g}^4$	schwach CH-bindend schwach CC-antibindend s-Typ				wie für Orbital $3e_{2g}$						nein
			22.0- 22.8		$2e_{1u}^4$	CC-bindend s-Typ				wie für Orbital $3e_{1u}$						nein
			28.7		$2a_{1g}^2$	CC-bindend s-Typ				wie für Orbital $3a_{1g}$						nein

a: Ref.[43], b: Ref.[47], c: Ref.[55], d: Ref.[56], e: Ref.[38], f: Ref.[39], g: Ref.[2]

Tabelle 3: Elektronische Eigenschaften von Benzol

ebene, erwarten wir, daß solche Übergänge weniger stark auftreten, als Übergänge mit $\chi(\sigma_h)>0$. Wie Massenspektren zeigen, tritt das Aufbrechen des Molekülions erst für Photonenenergien oberhalb von 13,8 eV auf[46]. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß die erlaubten Rydbergzustände des Moleküls oder Ions unterhalb von dieser Energie wohldefinierte Zustände sind, die als scharfe Banden beobachtbar sein sollten. In der letzten Spalte der Tabelle ist angegeben, für welche Ionisationspotentiale in den Photoelektronenspektren Schwingungsstruktur beobachtet wurde[38]. Diese Schwingungsstruktur ist in Abb. 12 zusätzlich wiedergegeben. Wir erwarten, daß sie sich auch in den Rydbergserien, die zu den betreffenden Ionisationspotentialen konvergieren, zeigen wird.

Mit Hilfe dieser Vorstellungen läßt sich das Absorptionsspektrum nun interpretieren: In der Abb. 12 sind genau die Ionisationspotentiale eingezeichnet, zu denen nach den gruppentheoretischen Überlegungen starke Rydbergserien konvergieren können. Die angegebenen Serien zu diesen Potentialen sind mit den in der Abbildung wiedergegebenen Quantendefekten berechnet worden. Senkrechte Striche deuten dabei Zuordnungen zu Absorptionsstrukturen an.

Für das erste Ionisationspotential bei 9,25 eV ist die Zuordnung der Absorptionsstrukturen zu Rydbergserien schon bei der Besprechung der Spektren gegeben worden. Wir weisen darauf hin, daß die Absorptionsmaxima bei 6,89 und 6,98 eV keinem Maximum im Photoelektronenspektrum entsprechen und demnach nicht als Rydbergbanden zu interpretieren sind. Die Information aus dem Photoelektronenspektrum bestätigt damit die schon früher gegebene Interpretation[43] dieser beiden Maxima als zu der intensiven π-π^*-Bande gehörig. Auch für die nächsten Mitglieder der Rydbergserie ist noch die gleiche Schwingungsstruktur zu erkennen. Bei den höheren Mitgliedern der Serie überlagern sich dann allerdings Schwingungs- und weitere Rydbergbanden. Bisher gibt es noch keine eindeutige gruppentheoretische Zuordnung für die R und R' Serien[15]. Es herrscht jedoch Übereinstimmung darüber, daß das Ionisationspotential bei 9,25 eV der Entfernung von Elektronen vom π-$1e_{1g}$ Orbital entspricht. Unserer Tabelle entsprechend würden wir die intensive R' Serie einer π-$1e_{1g} \rightarrow npe_{1u}$ Serie zuordnen.

Die gute Übereinstimmung in der Schwingungsstruktur zwischen dem Photoelektronenspektrum für das zweite Ionisationspotential bei 11,49 eV und der Gruppe von Banden, die bei 9,16 eV im Absorptionsspektrum einsetzt, legt es nahe, diese Absorptionsstruktur als das erste Mitglied einer Rydbergserie zum Ionisationspotential bei 11,45 eV zu deuten. Das zweite und dritte Mitglied dieser Serie würde dann

die Gruppe von Banden bei 10,4 und 10,9 eV sein, wie in Abb. 12 angedeutet. Diese Serie wird durch eine Rydbergformel mit dem Quantendefekt $\delta \triangleq 0{,}47$ beschrieben. Sie wurde in der Arbeit von Jonsson und Lindholm[39] der Serie $3e_{2g} \rightarrow npe_{1u}$ zugeordnet. Wir stellen jedoch fest, daß die Schwingungsstruktur für n=3 und n=4 nicht die gleiche ist.

Die Absorptionsstruktur im Bereich 11,0 bis 14 eV ordnen wir entsprechend unserer Tabelle in Übereinstimmung mit[39] drei Rydbergserien zu, die zu dem Ionisationspotential bei 13,8 eV konvergieren (Abb. 12): $3e_{1u}{}^{4} \rightarrow nsa_{1g}$ ($\delta \approx 0{,}77$), $3e_{1u}{}^{4} \rightarrow nda_{1g}$ ($\delta \approx 0{,}12$) und $3e_{1u}{}^{4} \rightarrow nde_{2g}$ ($\delta \approx 0{,}12$). Auf diese Weise wird der steile Anstieg der Absorption bei 11 eV durch das erste Mitglied einer Rydbergserie mit s-Charakter gedeutet.

Entsprechend den Auswahlregeln erwarten wir eine s-Serie ähnlicher Stärke zu dem π-$1a_{2u}$ Ionisationspotential. Wenn die Zuordnung der Orbitale zu den Ionisationspotentialen wie in Tabelle 3 vorgenommen wird, sollte diese Serie, die in Abb. 12 gestrichelt angedeutet ist, zusammen mit einer schwächeren d-Serie zu dem dritten Ionisationspotential bei $\sim$12 eV konvergieren. Wir sehen für diese starke s-Serie kein eindeutiges Anzeichen. Es ist allerdings möglich, daß diese s-Serie, für die nach den Photoelektronenspektren keine Schwingungsstruktur erwartet wird, in diesem Bereich unter der scharfen Serie liegt, die nach 11,49 eV konvergiert. Bei der erwähnten Unsicherheit der Zuordnung der beiden Orbitale $3e_{2g}$ und $1a_{2u}$ zum zweiten und dritten Ionisationspotential kann möglicherweise auch die umgekehrte als die in der Tabelle angegebene Reihenfolge richtig sein. Dann würde die beobachtete scharfe Serie zum zweiten Ionisationspotential einer $1a_{1u} \rightarrow nsa_{1g}$ Serie zugeordnet. Es fehlt in diesem Fall jedoch ein klares Anzeichen für die dann zu erwartende $3e_{2g} \rightarrow npe_{2u}$ Serie, die zum dritten Ionisationspotential konvergieren sollte. Dieses Problem, das wir offen lassen müssen, ist bisher bei der Interpretation des Elektronen-Energieverlustspektrums nicht gesehen worden[39,15a]. Momentan erscheint es auch kaum möglich, aus dem beobachteten Quantendefekt von 0,47 ganz eindeutig auf den Charakter der Serie zum zweiten Ionisationspotential zu schließen. Zwar legt der Quantendefekt nahe, daß es sich um eine p-Serie entsprechend unserer Zuordnung handelt, Modellrechnungen[15a] haben aber gezeigt, daß auf Grund der Größe des Quantendefekts noch keine eindeutige Zuordnung getroffen werden kann.

Die Absorptionsbande bei 14,6 eV ordnen wir dem Übergang $3a_{1g} \rightarrow 3pe_{1u}$ mit dem gleichen Quantendefekt $\delta \approx 0{,}47$ wie für die Serie $3e_{2g} \rightarrow npe_{1u}$ zu. Wie bei der Beschreibung des Spektrums erläutert, konnten wir jedoch nicht mit völliger Sicherheit die erwartete Schwingungsstruktur und höhere Mitglieder der Serie nachweisen.

Wie Tabelle 3 zeigt, ist auch für höhere Energien das Auftreten von Rydbergserien noch zu erwarten. Da für diese Energien jedoch Prozesse, wie Ionisation, Dissoziation und Prädissoziation ebenso wie mögliche N-V Übergänge der σ-Elektronen mit großer Wahrscheinlichkeit noch stärker als bei niedrigeren Energien zum gesamten Absorptionsquerschnitt beitragen, scheint es unmöglich, die breiten, kontinuumsähnlichen Strukturen im Absorptionsspektrum (Abb. 11) bei 16,00 und 17,80 eV eindeutig einem bestimmten Absorptionsprozeß zuzuordnen.

Schwingungsstruktur

Die Schwingungsstruktur der ersten Serien, die zum Ionisatisationspotential von 9,25 eV konvergieren, ist eingehend von Wilkinson[43] und später von Liehr und Moffit[57] und Herzberg[2] diskutiert worden. Die auch in unseren Spektren beobachtete Schwingungsenergie von $\approx 0{,}12$ eV wird der symmetrischen Ring-Atmungsschwingung des C_6-Rings zugeschrieben. Die Zuordnung der Schwingung mit einer ungefähren Energie von 0,08 eV ist kontrovers[2,54f,57]. Das Auftreten von nicht totalsymmetrischen Schwingungen auf Grund des Jahn Teller Effekts ist dabei diskutiert worden[38]. Für die Absorptionsbanden oberhalb von 9,16 eV ist die komplexe Schwingungsstruktur sehr ähnlich der des Photoelektronenspektrums von Turner[38]. Eine eindeutige Interpretation ist auch hier sehr schwierig und uns im Moment nicht möglich. Zusätzlich zu den Banden, die den Photoelektronenmaxima a bis g zu entsprechen scheinen, beobachten wir noch Banden bei 9,20 und 9,29 eV.

5.2 Naphthalin

Auch für Naphthalin liegen im sichtbaren und nahen UV-Bereich eingehende Untersuchungen des Absorptionsspektrums vor, die an Hand der Ergebnisse von MO-Rechnungen diskutiert worden sind[3,4,14]. Das Lösungsspektrum ist bis zu Photonenenergien von 5,9 eV aufgenommen worden[3,4,14]. Messungen der Absorption an dampfförmigem Naphthalin liegen bis 8,4 eV vor[58,59]. Messungen für den gesamten Bereich der Valenzelektronenanregungen wurden bisher nicht durchgeführt.

In diesem Abschnitt beschreiben wir die Ergebnisse unserer Absorptionsmessungen an dampfförmigem Naphthalin im Bereich von 5 bis 30 eV. Eine Diskussion des Spektrums unter Zuhilfenahme von Ergebnissen von MO-Rechnungen und Resultaten der Photoelektronenspektroskopie schließt sich an. Dabei taucht ähnlich wie bei Benzol das Problem sich überlagernder Absorptionsstrukturen auf, wie z.B. Rydbergserien, die zu verschiedenen Ionisationspotentialen konvergieren. Für Naphthalin kommt erschwerend hinzu, daß die Zahl der Valenzelektronen größer ist. Man kann wegen der großen Zahl dicht beieinanderliegender Orbitale - insgesamt gibt es 24 Valenzorbitale, die die 48 Valenzelektronen im Grundzustand aufnehmen - auch keine in allen Punkten eindeutige Zuordnung erwarten.

5.2.1 Absorptionsspektrum von dampfförmigem Naphthalin, Meßergebnisse, Vergleich mit anderen Messungen

Als Probe wurde Naphthalin der Rüttgerswerke AG mit einer Reinheit von 99 % verwandt. Vor jeder Messung wurde die Substanzvorlage mit dem kristallinen Material jeweils 60 Minuten lang evakuiert. Der Dampfdruck beträgt bei Zimmertemperatur etwa 0,06 Torr. Er war ausreichend, um in der Absorptionskammer den für die Messungen notwendigen Druck im Bereich von 0,002 bis 0,05 Torr zu erzeugen.

Einen Überblick über das Absorptionsspektrum im Bereich von 5 bis 30 eV gibt Abb. 21. Den Bereich von 5 bis 11 eV gibt Abb. 22 in einem vergrößerten Ausschnitt wieder. Zum Vergleich und zur Vervollständigung der Information sind in Abb. 23 noch verschiedene Spektren anderer Autoren gezeigt. Das Absorptionsspektrum von dampfförmigem Naphthalin läßt sich grob in 5 Bereiche einteilen, die sich teilweise überlappen:

Bereich 1:	3,8 bis 4,3 eV,	$^1B_{2u}$	
Bereich 2:	4,3 bis 5,2 eV,	$^1B_{1u}$	
Bereich 3:	5,2 bis 6,5 eV,	$^1B_{2u}$, $^1B_{1u}$	
Bereich 4:	5,5 bis 8,2 eV,	erstes Rydbergseriengebiet,	$^1B_{2u}$
Bereich 5:	8,2 bis 30 eV,	zweites Rydbergseriengebiet und Kontinuum	

Bereich 1: 3,8 bis 4,3 eV, $^1B_{2u}$

Wie Abb. 23a zeigt, handelt es sich bei dem ersten Bereich, den wir nicht im Rahmen dieser Arbeit untersucht haben, um eine schwache Absorption mit komplizierter Schwingungsstruktur. Rechnungen verschiedener Autoren[3,4,14] ordnen dieser schwachen

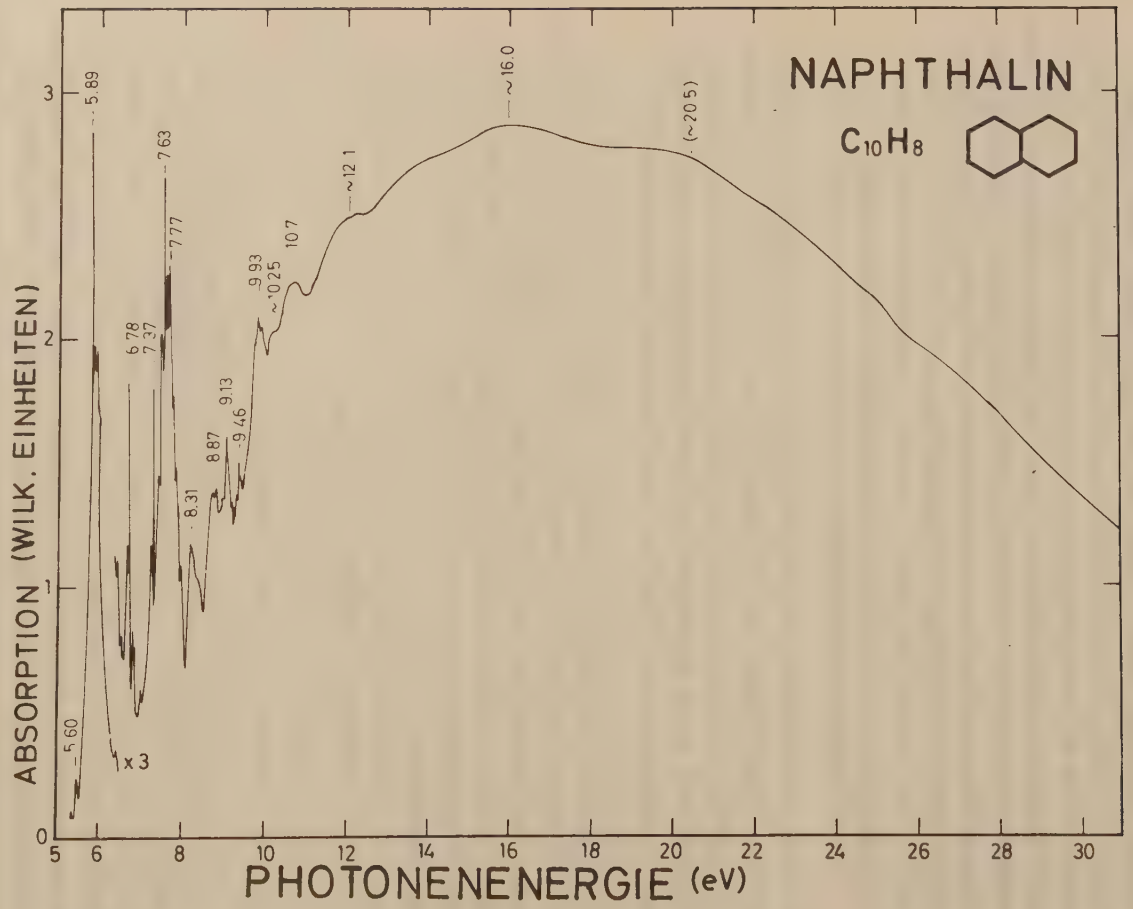


Abb. 21 Absorptionsspektrum von dampfförmigem Naphthalin, Übersicht

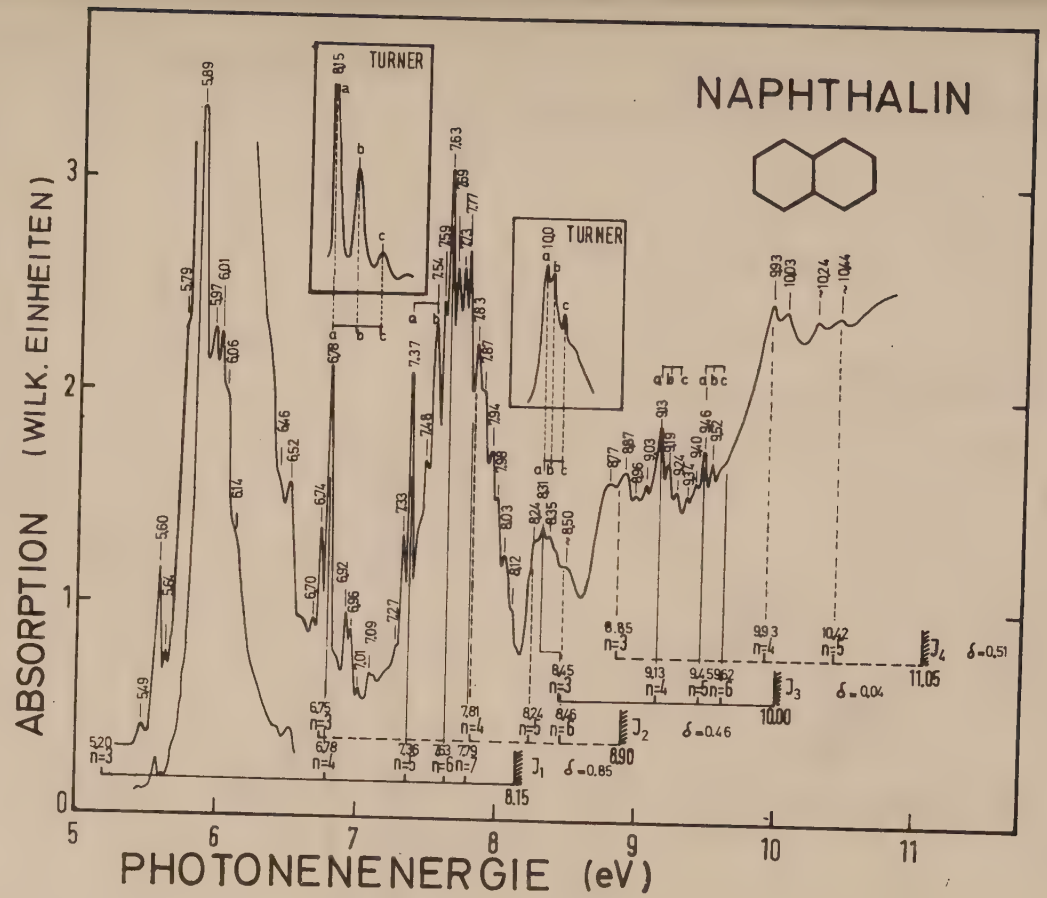


Abb. 22 Absorptionsspektrum von dampfförmigem Naphthalin, Ausschnitt von 5 bis 11 eV

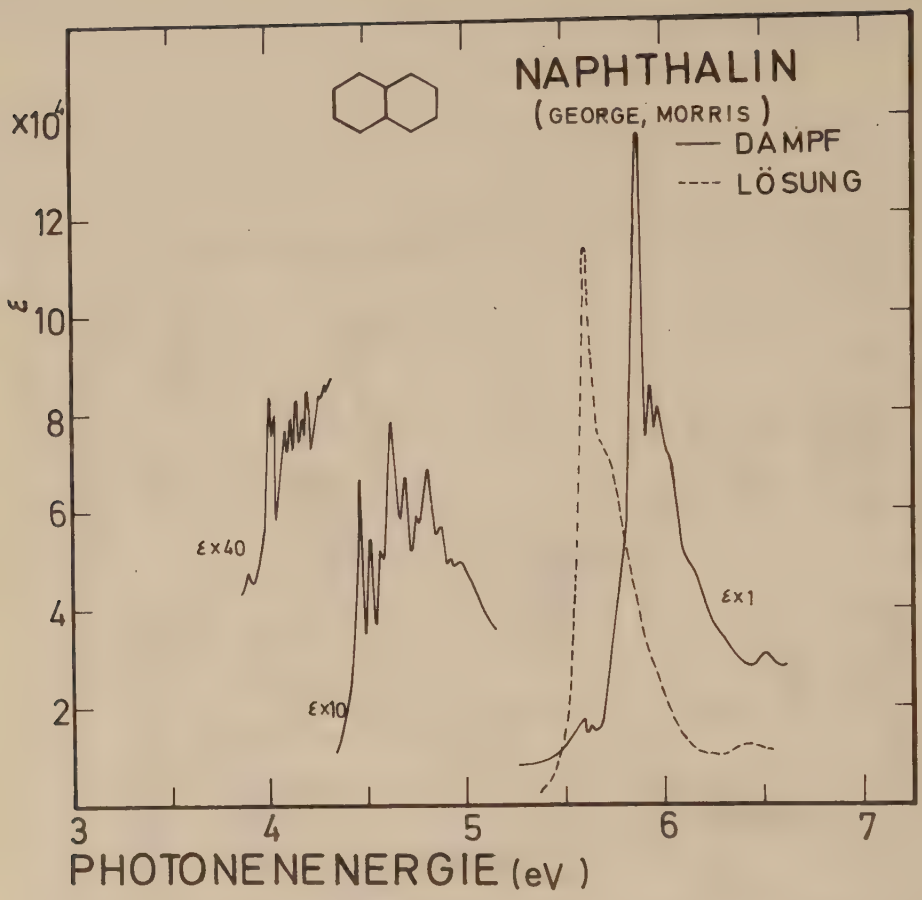
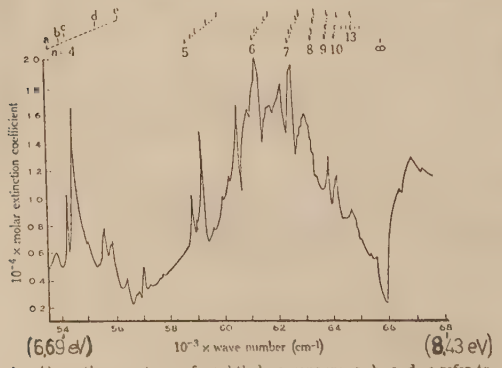


Abb. 23a Absorptionsspektrum von Naphthalin Dampf und Lösung nach George und Morris (1968)[58]



1.—Absorption spectrum of naphthalene vapour; a, b, c, d, e refer to Rydberg absorption bands of series R_a, R_b, R_c, R_d, R_e respectively.

Abb. 23b Absorptionsspektrum von Naphthalin Dampf nach Angus, Christ und Morris (1968)[59]

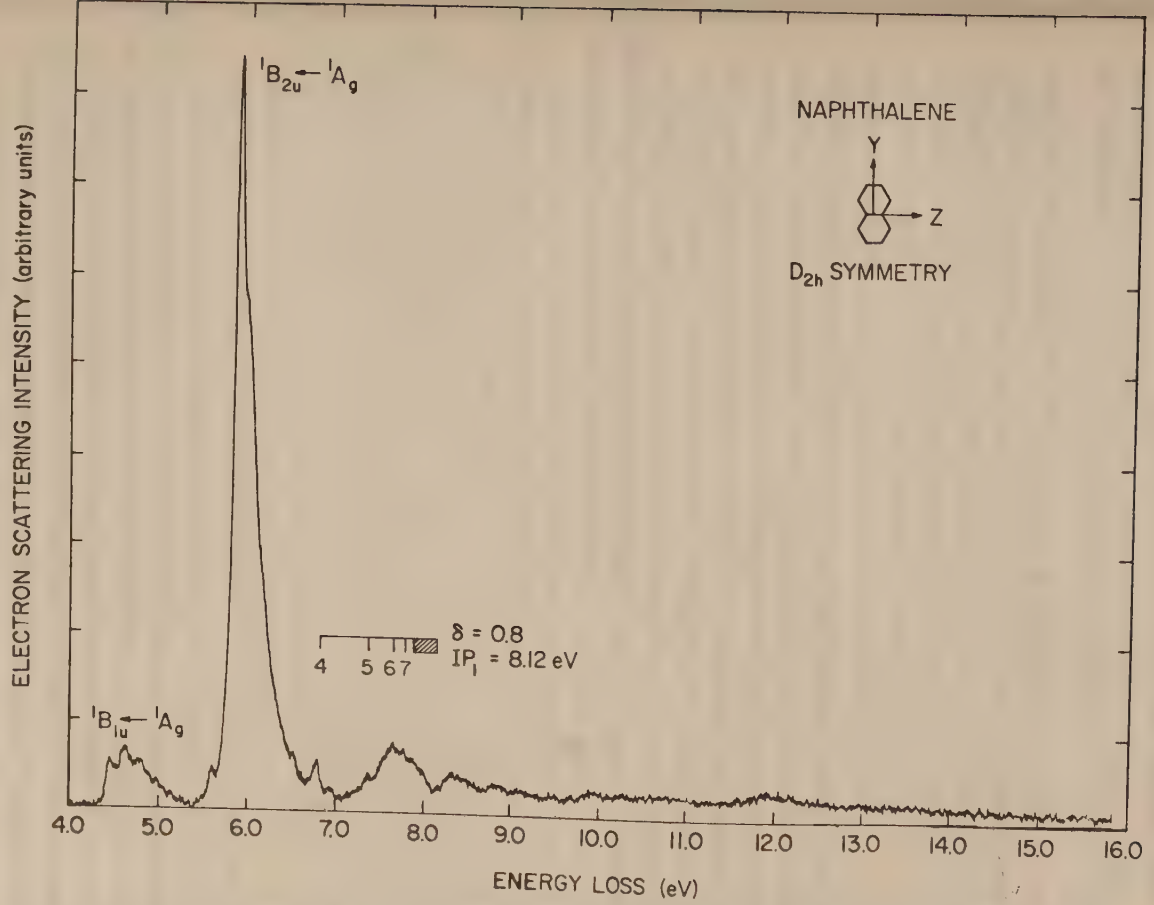


Abb. 23c Energieverlustspektrum von 100eV Elektronen in Naphthalin Dampf nach Huebener, Mielczarek und Kuyatt (Bull. Am. Phys. Soc. Ser II, Vol 16, No11, Nov. 1971)

Die Abbildung wurde uns freundlicherweise von Herrn Huebener zur Verfügung gestellt.

Absorption eine π-π^*-Anregung $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ zu, die in Richtung der langen Molekülachse polarisiert ist.

Bereich 2: 4,3 bis 5,2 eV, $^1B_{1u}$

Die Bande mit mittlerer Intensität im Bereich 2 (Abb. 23a) wird in Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen[61,62,63] einer π-π^* $^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ Anregung zugeordnet, die in der Molekülebene längs der kurzen Achse polarisiert ist. Auch diesen Spektralbereich haben wir nicht untersucht.

Bereich 3: 5,2 bis 6,5 eV, $^1B_{2u}$, $^1B_{1u}$

Die Bande mit einem intensiven Maximum bei 5,89 eV (Abb. 22,23a) wurde erstmals von George und Morris[58] im Absorptionsspektrum des Dampfes beobachtet. Ihre Lage im Lösungsspektrum bei 5,63 eV war schon durch Untersuchungen von Klevens und Platt[64] bekannt. Für diese Bande liefern MO-Rechnungen[61,62,63] und Messungen der Fluoreszenzpolarisation[65] das Ergebnis, daß es sich um den erlaubten $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ Übergang handelt, der in der Längsachse des Moleküls polarisiert ist. Die 0-0 Bande dieses Übergangs hat eine Anregungsenergie von 5,89 eV, die Absorptionsbanden bei 5,97; 6,01 und 6,06 eV werden totalsymmetrischen a_g-Schwingungen des Molekülgerüsts zugeschrieben[66]. In diesem Spektralbereich sind unsere Ergebnisse im spektralen Verlauf in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Messungen von George und Morris[58] (Abb. 23a). Diese Autoren geben für die intensive Bande eine Oszillatorstärke von $f \approx 1{,}00$ an. Die Schulter bei 6,14 eV wurde von ihnen einem $^1B_{1u}$-Übergang zugeordnet, da theoretische Rechnungen von Hummel und Ruedenberg[62] einen solchen, längs der kurzen Molekülachse polarisierten Übergang ca. 0,25 eV oberhalb des B_{2u}-Maximums mit ungefähr einem Drittel der Oszillatorstärke des intensiven Maximums vorhersagten (vgl. Abb. 24).

Bereich 4: 5,5 bis 8,2 eV, erstes Rydbergseriengebiet, $^1B_{2u}$

In diesem Spektralbereich, der sich teilweise mit dem Bereich 3 überschneidet, beobachten wir mehrere scharfe Absorptionsbanden. Im Bereich zwischen 7,2 und 8,1 eV sind sie einer quasi kontinuierlichen Absorptionsbande überlagert. Wir können für diesen Spektralbereich ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit früheren Messungen von Angus, Christ und Morris[59] feststellen. Sie ordnen die scharfen Absorptionsbanden insgesamt 5 Rydbergserien zu (R_a mit $\delta = 0{,}94$, R_b mit $\delta = 0{,}88$, R_c mit $\delta = 0{,}82$, R_d mit $\delta = 0{,}67$ und R_e mit $\delta = 0{,}53$), die alle zum ersten Ionisationspotential bei 8,14 eV hin konvergieren (Abb. 23b). Wir gehen bei der Diskussion

der Spektren auf die Interpretation genauer ein. Die Kontinuumsabsorption zwischen 7,2 und 8,1 eV wurden in [59] auf Grund der Übereinstimmung in der energetischen Lage und Intensität mit Ergebnissen der Rechnungen von Hummel und Ruedenberg[62] als π-π^* $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ Übergang interpretiert.

Die scharfen Einschnitte, die z.B. nach dem Absorptionsmaximum bei 7,37 oder 7,54 eV zu erkennen sind (vgl. Abb. 22) und erstmals von Angus, Christ und Morris[59] beobachtet wurden, werden als Antiresonanzen diskutiert[60]. Der Wechselwirkungsmechanismus, der zu diesen Absorptionsprofilen Veranlassung gibt, ist noch kontrovers[60b]. In der Abb. 22 ist auf Grund des gewählten Maßstabs die Feinstruktur nicht gut zu erkennen. In den gemessenen Transmissionsspektren und den Densitometerkurven von Photoplatten ist sie wesentlich deutlicher zu sehen (vergleichbar den Strukturen in den Abb. 13 und 14). Zu einer Aussage über die Linienprofile der Antiresonanzen reicht die Auflösung des veröffentlichten Absorptionsspektrums[59] ebenso wie die unserer Messungen jedoch unserer Meinung nach nicht aus. Für die Bereiche 3 und 4 liegen auch Matrixexperimente vor, bei denen Naphthalin im Verhältnis 1:200 in Edelgasmatrizen eingebaut wurde[67]. Durch den Einfluß des Festkörpers verschwinden die scharfen Rydbergübergänge. Bei 7,6 eV erscheint der $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ Übergang als breite Absorptionsbande.

Bereich 5: 8,2 bis 30 eV, zweites Rydbergseriengebiet und Kontinuum

Wie unsere Messungen (Abb. 22) zeigen, sind auch bei höheren Energien oberhalb des ersten Ionisationspotentials noch scharfe bisher unbekannte Absorptionsbanden bis ca. 10 eV zu erkennen. Für $\hbar\omega$ > 10 eV ist die Absorption dann kontinuumsähnlich (Abb. 21). Sie steigt mit breiten Maxima bei 10,7 und ∿12,1 eV bis zu einem breiten Maximum bei ∿16,0 eV an. Eine schwache, breite Schulter ist dem Abfall des Absorptionsquerschnitts zu höheren Energien hin überlagert. Für die Bereiche 4 und 5 können wir Ergebnisse von Elektronenenergieverlustmessungen mit 30 keV Elektronen[8a,b] zum Vergleich heranziehen. Sie zeigen neben dem prominenten $^1B_{2u}$-Maximum bei 6,0 eV eine nicht aufgelöste Schulter bei 7,75 eV, die der optischen Absorptionsbande in diesem Bereich entspricht. Breite Maxima der Verlustfunktion wurden bei 12,0 und 16,8 eV beobachtet. Leitet man aus der Verlustfunktion eine zur optischen Absorption proportionale Größe ab[8c,48], so ergibt sich im allgemeinen spektralen Verlauf eine befriedigende Übereinstimmung. Wie Abb. 23c zeigt, können neueste Energieverlustmessungen mit 100 eV Elektronen in diesem Bereich keine Aussagen über den Absorptionsquerschnitt liefern.

5.2.2 Diskussion des Absorptionsspektrums

N-V Übergänge

Die schon bei der Besprechung der Spektren gegebene Deutung für einzelne Absorptionsbanden als π-π^*-Übergänge ist zusammenfassend in Abb. 24 dargestellt. Das Naphthalin-Molekül gehört zur Punktgruppe D_{2h}. Erlaubte Übergänge vom totalsymmetrischen Grundzustand $^1A_{1g}$ aus führen zu den angeregten Zuständen $^1B_{1u}$ und $^1B_{2u}$. Die Übergänge sind längs der kurzen Achse ($^1B_{1u}$) bzw. längs der langen Molekülachse ($^1B_{2u}$) in der Ebene des Moleküls polarisiert[3,4,14].

Im linken Teil der Abbildung sind die Anregungsenergien für die verschiedenen Bandensysteme aufgetragen. Wenn möglich, wurde dabei der Einsatz des O-O Übergangs gewählt. Die experimentellen Werte für die Dampfspektren wurden den Arbeiten[58,59] und unseren Messungen entnommen. Gegenüber der Gasabsorption zeigen die Messungen an der Lösung in n-Heptane von Klevens und Platt[64] eine Rotverschiebung der Banden, namentlich für intensive Übergänge. Die teilweise beträchtlichen Verschiebungen machen deutlich, daß auch in dem Spektralbereich, in dem Molekülspektren noch in Lösung untersucht werden können, das Dampfspektrum zum genaueren Vergleich mit Rechnungen herangezogen werden muß.

Im rechten Teil der Abbildung sind die Ergebnisse einiger theoretischer Rechnunge für die Anregungsenergien für Singlettübergänge dargestellt. Bei den klassischen halbempirischen LCAO-Rechnungen unter Einschluß von Konfigurationswechselwirkung von Pariser[61a] wurden Hückel Molekülorbitale benutzt. Dabei wurden nur die π-Elektronen explizit berücksichtigt und die gegenseitige Überlappung von Atomorbitalen vernachlässigt. Die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (auch im Hinblick auf die Oszillatorstärken) wurde durch eine einmalige Anpassung theoretischer Größen durch empirische oder halbempirische Verfahren für eine ganz Klasse von Molekülen erzielt.

In der zweiten Gruppe von Rechnungen von Hummel und Ruedenberg[62] wurden ebenfalls nur π-Elektronen explizit berücksichtigt. Der Einfluß der Wechselwirkungsbeiträge von Nachbarn wurde dabei erstmals in verschiedenen Näherungen untersucht (TBX: tight binding, nur nächste Nachbarn; IRX: intra Ring, (beide Verfahren mit exakte Atomabständen) sowie TBM: tight binding und IRM: intra Ring (jeweils mit konstanten Bindungslängen)). Die Übereinstimmung dieser selbstkonsistenten Rechnunge

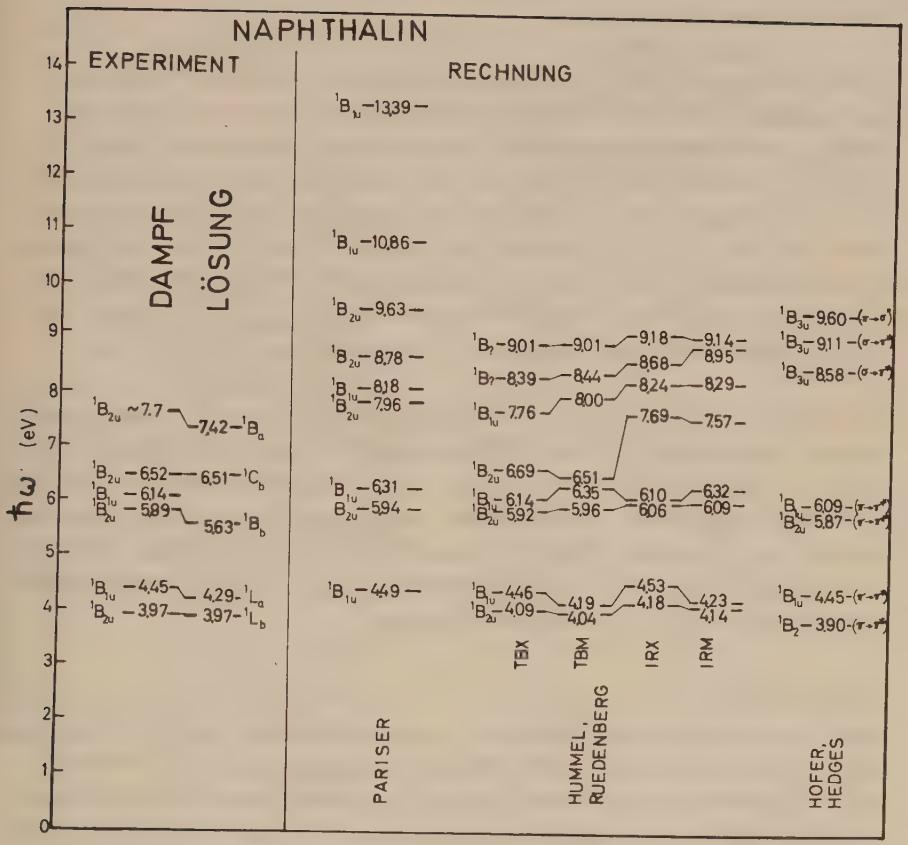


Abb. 24 Vergleich gemessener (diese Arbeit und [58,64]) und berechneter [61a,62] Anregungsenergien für Naphthalin. Die Molekülkoordinaten sind so gewählt, daß B_{1u} einer Polarisationsrichtung längs der kurzen, B_{2u} längs der langen Molekülachse entspricht. Die älteren Bezeichnungen der Banden nach der Klassifizierung von Klevens und Platt[64] sind ebenfalls angegeben.

namentlich die der TBX-Rechnungen, mit dem Experiment ist gut. Auch die Größe der Oszillatorstärken für die einzelnen Banden wird qualitativ richtig durch diese Rechnungen wiedergegeben.

In Abb. 24 sind schließlich die Ergebnisse von Hofer und Hedges[63] nach dem CNDO / 2CI Verfahren angegeben (CNDO / 2CI: complete neglect of differential overlap, configuration interaction). Diese Rechnungen wurden unter Einschluß aller 48 Valenzelektronen durchgeführt. Sie liefern dementsprechend auch σ-π^*- und π-σ^*-Übergänge bei höheren Energien, die senkrecht zur Ebene des Moleküls polarisiert sind ($^1B_{3u}$). Die Autoren geben allerdings nur drei solche Übergänge mit Anregungsenergien um 9 eV an. Die berechneten Oszillatorstärken für diese B_{3u}-Übergänge liegen in der Größenordnung des ersten $^1B_{1u}$ π-π^*-Übergangs. Man erwartet deshalb von diesen Übergängen nur kleine Beiträge zum Spektrum.

Bis zu Energien von ca. 8 eV ist die Zuordnung und die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung für die π-π^*-Anregungen für alle drei Rechnungen befriedigend. Oberhalb dieser Energie geben die Rechnungen nur wenig Anhaltspunkte. Sie zeigen untereinander teilweise große Unterschiede in der energetischen Lage und geben nur in wenigen Fällen Oszillatorstärken an. Darüber hinaus ist experimentell nicht bekannt, welche Polarisationsrichtungen die Banden haben. Dadurch ist die Klassifizierung und Zuordnung erschwert.

Rydbergübergänge

Die scharfen Absorptionsstrukturen, die teilweise dem Bereich der π-π^*-Anregungen und bei höheren Energien der Kontinuumsabsorption überlagert sind, deuten wir wie beim Benzolspektrum als Rydbergserien. Die Ionisationspotentiale, zu denen diese Rydbergserien hin konvergieren, entnehmen wir wieder Photoelektronenspektren[38,68]. Wie Abb. 25 zeigt, liefern im Photoelektronenspektrum nur die ersten Ionisationspotentiale wohldefinierte, scharfe Maxima. Bei größeren Bindungsenergien beobachtet man breite unscharfe Banden. Für das erste und dritte Ionisationspotential wird zusätzlich Schwingungsstruktur beobachtet, die wir in Abb. 22 wiedergegeben haben. Neben dem experimentell bestimmten Spektrum sind in Abb. 25 die berechneten Bindungsenergien der im Grundzustand besetzten MO nach Rechnungen von Buenker und Peyerimhoff[69] angegeben. Ein Vergleich zwischen Rechnung und Experiment ist für die vier obersten Orbitale möglich. Er zeigt, daß die Bindungsenergien von den Rechnungen um durchschnittlich 1,5 eV zu groß angegeben werden. Da es sich um ab initio SCF-MO Rechnungen handelt, ist die Übereinstimmung dennoch

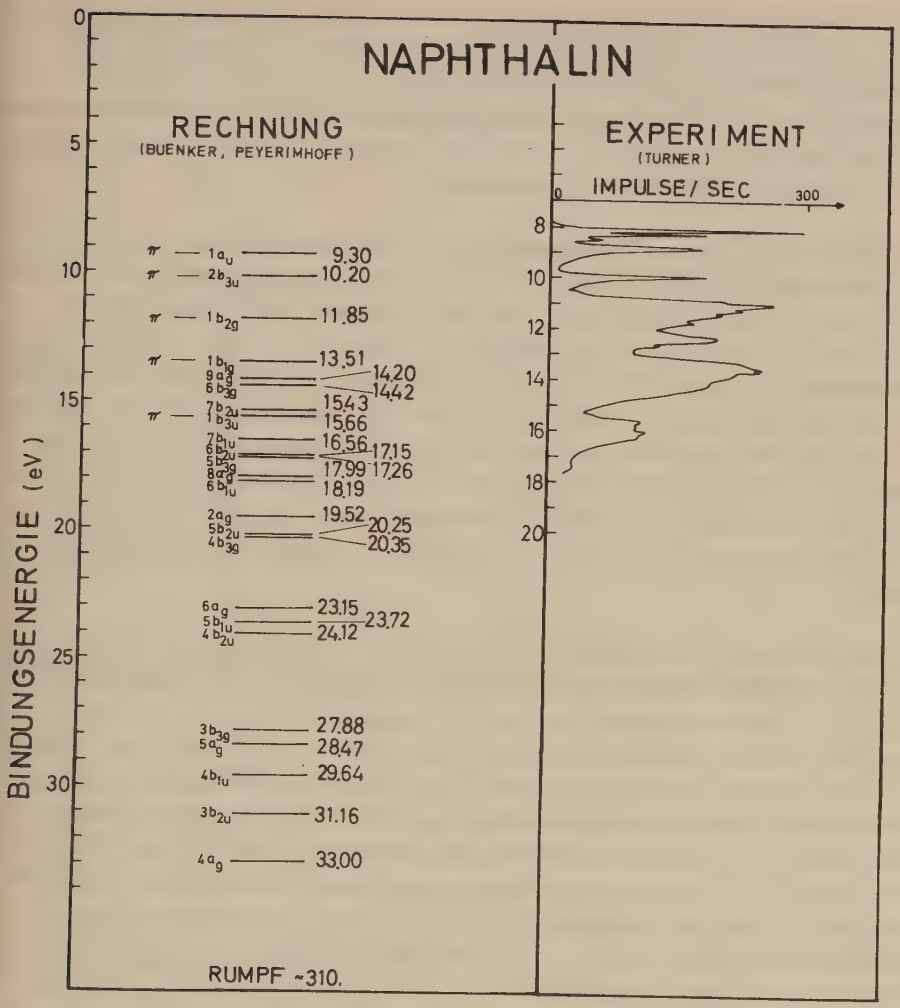


Abb. 25 Anordnung der Molekülorbitale des Naphthalinmoleküls im Grundzustand nach Rechnungen von Buenker, Peyerimhoff[69] und Photoelektronenspektrum nach Turner et al.[38]

als befriedigend anzusehen. Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment zeigt weiter, daß die vier ersten Ionisationspotentiale den aus atomarem Kohlenstoff $2p_z$-Funktionen aufgebauten obersten π-Orbitalen $1a_u$, $2b_{3u}$, $1b_{2g}$ und $1b_{1g}$ entsprechen. Ähnlich wie beim Benzol folgt dann bei ca. 11,5 eV ein Bereich, in dem die Zuordnung nicht einfach ist, weil π- und σ-Orbitale dicht beieinander liegen und das Photoelektronenspektrum überlappende Banden zeigt.

In Tabelle 4, die wie die entsprechende Tabelle für Benzol (Tabelle 3) zu lesen ist, haben wir für die obersten besetzten π-Orbitale die Zuordnung zu den beobachteten Ionisationspotentialen getroffen. Diese Zuordnung setzt voraus, daß die Reihenfolge der Orbitale von den Rechnungen[69] zumindest für die π-Orbitale in der wiedergegebenen Weise richtig angegeben wird. Diese Annahme wird durch die meisten π-Elektronenrechnungen für Naphthalin gestützt[14]. Ferner haben wir in der Tabelle die für die fünf π-Orbitale nach den Auswahlregeln erlaubten Rydbergserien angegeben. Wie bei Benzol sind nur Rydbergorbitale mit s-, p- oder d-Charakter berücksichtigt. Unsere Deutung der scharfen Absorptionsbanden im Bereich zwischen 5 und 10 eV als Rydbergserien ist in Abb. 22 angedeutet. Sie wird im folgenden genauer diskutiert.

Bei der Zuordnung von Rydbergserien zum ersten Ionisationspotential bei 8,15 eV haben, wie erwähnt, Angus, Christ und Morris[59] insgesamt 5 Serien angegeben (Abb.23b R_a bis R_e, diese Bezeichnung ist nicht zu verwechseln mit der in Abb. 22 für Schwingungsbanden gegebenen Bezeichnung a,b,c). Die Serien R_d und R_e sind jedoch im wiedergegebenen Absorptionsspektrum[59] kaum zu erkennen. In unseren Spektren können wir mit Sicherheit lediglich Mitglieder der Serien R_a, R_b und R_c verfolgen. Sie treten für n=4 beispielsweise bei 6,70; 6,74 und 6,78 eV auf, für n=5 im Bereich um 7,3 eV, n=3 Mitglieder dieser Serien liegen bei 5,60 eV. Entsprechend der Tabelle 4 sind drei Rydbergserien zum ersten Ionisationspotential erlaubt, solange man nur Serien mit s-, p- und d-Charakter berücksichtigt. Alle drei möglichen Serien haben d-Charakter: $1a_{1u} \rightarrow$ nd b_{1g}, nd b_{2g} und nd b_{3g}, wobei nur die letzte, die senkrecht zur Molekülebene polarisiert ist, stark auftreten sollte $\chi(\sigma_h)>0$. Es liegt nahe, die drei beobachteten Serien mit diesen d-Serien zu identifizieren. Wegen des für diese drei Serien kaum unterschiedlichen Quantendefekts haben wir in Abb. 22 nur eine Serie angegeben.

Die getroffene Zuordnung dieser Serien zum ersten Ionisationspotential wird bestätigt durch die gute Übereinstimmung in der Schwingungsstruktur zwischen Absorptions- und Photoelektronenspektrum. Die Übereinstimmung ist für die n=4 Mit-

BINDUNGSENERGIEN (eV) (a)	(b)	(c)	(d)	ORBITAL	GRUPPENTHEORETISCH ERLAUBTE RYDBERGSERIEN s Symmetrie	s Pol	s $\chi(\sigma_h)$	p Symmetrie	p Pol	p $\chi(\sigma_h)$	d Symmetrie	d Pol	d $\chi(\sigma_h)$
8.26	8.14	8.12	8.15 +Schwingungs struktur	$1a_{1u}$							ndb_{1g} ndb_{2g} ndb_{3g}	z y x	-1 -1 +1
		8.90	8.90	$2b_{3u}$	nsa_{1g}	x	+1						
		10.00	10.00 +Schwingungs struktur	$1b_{2g}$				npb_{1u} npb_{3u}	x z	+1 -1			
		10.85	10.85 - 11.05	$1b_{1g}$				npb_{2u} npb_{3u}	x y	+1 -1			
			?	$1b_{3u}$	nsa_{1g}	x	+1						

eferenzen:

) M.E. Wacks, V.H. Dibeler, J.Chem.Phys. 31, 1557 (1959)

) J.G. Angus, B.J. Christ, G.C. Morris, Aust.J.Chem. 21, 2153 (1968)

) J.H.D. Eland, C.J. Danby, Z.f. Naturf. 23a, 355 (1968)

) D.W. Turner, Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York (1970)

abelle 4: Eigenschaften der π-Orbitale von Naphthalin

glieder deutlich zu erkennen (a, b, c in Abb. 22). Für n=5 ist die gleiche Schwingungsstruktur für die ersten beiden Banden zu erkennen. Eine große Zahl von Koinzidenzen zwischen möglichen Rydbergbanden und den Schwingungsbanden zu anderen Rydbergzuständen erschwert jedoch hier und bei den höheren Mitgliedern der Serien die eindeutige Zuordnung. Dazu kommt, daß die höheren Mitglieder noch dem π-π^*-Übergang in diesem Bereich überlagert sind. Für n=3 können die Schwingungsbanden wegen der folgenden π-π^*-Bande ebenfalls nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Sowohl im Photoelektronenspektrum, als auch für die Rydbergbanden wird eine Schwingungsenergie von ca. 0,17 eV beobachtet. Diese Energie entspricht der Anregung der totalsymmetrischen a_g-ν_4-Schwingung des Kohlenstoffdoppelrings[66]. Verglichen mit dieser im Grundzustand intensivsten Schwingungsanregung des Moleküls hat sich die Anregungsenergie für die Schwingung des Ions nicht merklich geändert.

Für das zweite Ionisationspotential bei 8,90 eV erwarten wir nach den Auswahlregeln eine intensive s Serie: $2\,b_{3u} \rightarrow ns\,a_{1g}$. Eine klare Andeutung für diese Serie sehen wir im Spektrum nicht. Da das entsprechende Maximum im Photoelektronenspektrum keine aufgelöste Struktur zeigt, ist eine Zuordnung von Mitgliedern einer solchen Serie auf Grund der Struktur einzelner Banden auch nicht erleichtert. Wir haben versuchsweise, um das relativ starke Maximum bei 7,83 eV zu erklären, diese Bande als n=4 Mitglied einer Serie zum zweiten Ionisationspotential interpretiert und erhalten damit die in Abb. 22 gestrichelt angedeutete Serie. Danach erscheint es als nicht ausgeschlossen, daß die Bande bei 6,52 eV, die wir einer $^1B_{2u}$-Anregung zugeordnet hatten (Abb. 24), auch als der n=3 Partner dieser Serie zu deuten ist.

Für das dritte Ionisationspotential bei 10,00 eV sind zwei Serien mit p-Charakter möglich (Tabelle 4): $1b_{2g} \rightarrow np\,b_{1u}$, $np\,b_{3u}$, wobei die $np\,b_{1u}$ Serie stark auftreten sollte ($\chi(\sigma_h)>0$). Die im Photoelektronenspektrum beobachtete Schwingungsstruktur erleichtert die Zuordnung. Im Bereich um 9,13 eV (n=4) ist die Schwingungsstruktur besser zu erkennen als im Bereich um 8,31 eV, in dem wir das erste Mitglied der Serie vermuten. Das kann daran liegen, daß in den Bereich um 8,3 eV auch die n=5 und die n=6 Mitglieder der s-Serie zum zweiten Ionisationspotential fallen. Ob die übrige Struktur um 9 eV, die nicht den Schwingungsbanden a, b und c zugeordnet wird, der zweiten erlaubten p-Serie zuzuordnen ist, können wir nicht entscheiden. Ebenso können wir über die beobachtete komplexe Schwingungsstruktur der zugeordneten Serie keine weiteren Aussagen machen.

Schließlich haben wir in Abb. 22 auch noch eine Serie zu dem vierten Ionisationspotential bei ca. 11,0 eV angedeutet. Diese Serie würde den Anstieg bei 8,75 eV und die Struktur bei 9,9 eV erklären. Nach den Auswahlregeln sind zwei Serien $1b_{1g} \rightarrow np\ b_{2u}$, $np\ b_{3u}$ möglich. Da im Photoelektronenspektrum keine Struktur aufgelöst ist, und die Absorption ziemlich diffus ist, muß diese Zuordnung ebenfalls spekulativ bleiben.

Wegen der Unsicherheit bei der Zuordnung der Serien kann man aus den jeweils angegebenen Quantendefekten keine weiteren Schlüsse ziehen. Lediglich für die beobachteten Serien zum ersten Ionisationspotential ist der Quantendefekt in der Größenordnung von $\delta = 0{,}8$ gesichert.

Bei höheren Energien werden neben σ-σ^*-Anregungen auch die bei Benzol schon genannten Prozesse der Ionisation und der Photodissoziation zu dem Absorptionskontinuum beitragen. Zusätzlich kann man in größeren π-Elektronensystemen auch mit kollektiven Anregungen des "π-Elektronenplasmas" rechnen[14,70].

5.3 Anthrazen

Bisher lagen zwei Absorptionsmessungen an Anthrazendampf für Photonenenergien oberhalb von 5 eV vor[71,72]. Für den beiden Messungen gemeinsamen Spektralbereich lieferten sie widersprüchliche Aussagen. Nach der älteren Messung[71] von 5 bis 8,2 eV ergibt sich oberhalb von 6,6 eV ein völlig glatter Verlauf der Absorption. Die neuere Untersuchung[72] des Bereichs zwischen 6,1 und 7,2 eV zeigt eine komplexe Absorptionsstruktur (Abb. 26 b und c).

Mit unseren Messungen an dampfförmigem Anthrazen wollten wir diese Diskrepanz klären. Gleichzeitig sollten die Messungen am freien Molekül einen Vergleich mit den Untersuchungen an Anthrazeneinkristallen (Kapitel 6) ermöglichen. Wir stellen in diesem Abschnitt unsere Meßergebnisse für Photonenenergien von 5 bis 8,5 eV dar und vergleichen sie mit dem Lösungsspektrum[64], den erwähnten Messungen[71,72] sowie Elektronenenergieverlustmessungen[23a,23c]. Anschließend werden wir die beobachteten π-π^*-Übergänge mit MO-Rechnungen vergleichen und bei der Interpretation auch vorgreifend Ergebnisse unserer Experimente am Einkristall benutzen. Eine eingehende Diskussion der Feinstruktur der Spektren erscheint uns zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht sinnvoll, da keine Photoelektronenspektren für Anthrazen vorliegen, die wie bei Benzol und Naphthalin eine Zuordnung erleichtern. In noch stärkerem Maße als für Benzol und Naphthalin muß man mit überlagerten Serien zu

verschiedenen dicht beieinanderliegenden Ionisationspotentialen rechnen: sieht man von den 28 C-1s Rumpfelektronen ab, so verteilen sich die 70 Valenzelektronen des Moleküls auf 7 π- und 28 σ-Orbitale. Dabei wird sich der Energiebereich in dem die Bindungsenergien dieser Orbitale liegen, nicht wesentlich von dem bei Benzol und Naphthalin unterscheiden (ca. 7 bis 30 eV). Die Orbitale werden also noch dichter beieinanderliegen.

5.3.1 Absorptionsspektrum von dampfförmigem Anthrazen, Meßergebnisse, Vergleich mit anderen Messungen

Kristallines Anthrazen der Rüttgerswerke AG mit einer Reinheit von 99,9 % diente als Probe. Bei Zimmertemperatur ist der Dampfdruck etwa 10^{-5} Torr, bei 92° C, der Temperatur, bei der die Spektren aufgenommen wurden, beträgt er etwa 0,013 Torr. Um Verunreinigungen im Monochromator oder Spektrographen sowie im restlichen Vakuumsystem durch kondensierten Anthrazendampf zu vermeiden, wurden alle Messungen mit LiF-Fenstern an den Absorptionskammern durchgeführt. Bei Messungen mit der im Abschnitt 4.2 beschriebenen Absorptionskammer mit Monochromator und photoelektrischer Registrierung zeigten sich einige Probleme. Die Reproduzierbarkeit der Spektren war nicht so gut, wie bei den anderen in dieser Arbeit diskutierten Messungen. Ein Grund dafür war die Schwierigkeit, die Temperatur (und damit den Druck) der gesamten Kammer in hinreichend engen Grenzen konstant zu halten. Außerdem zeigten mehrere Spektren eine unerwartet hohe Absorption mit einem Schwerpunkt bei 7,4 eV, die wir auf Verunreinigungen durch Wasserdampf zurückführen.

Erst die photographische Registrierung der Spektren mit Hilfe der aufwendigen Absorptionskammer und Heizung[33] brachte befriedigende Ergebnisse. Auch bei diesen Messungen zeigte sich zunächst eine starke Absorption bei ca. 7,4 eV, die erst nach 8 stündigem Ausheizen des kristallinen Materials bei 80° C im Vakuum verschwunden war.

In Abb. 26a sind unsere Ergebnisse dargestellt. Für Photonenenergien unterhalb von 6 eV ist die photoelektrisch gemessene Absorption, für den Bereich oberhalb von 5.7 eV eine Densitometerkurve einer photographischen Aufnahme gezeigt.

Die intensive Absorptionsbande mit dem Maximum bei 5,24 eV ist aus Lösungsspektren[64] den Messungen von Lyons und Morris am Dampf[71] und aus Elektronenenergieverlustmessungen[3a,23c] gut bekannt. Sie wird in Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen[14,61a,62,73] gedeutet als π-π^*-Anregung $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$. Nach den Rechnungen sowie

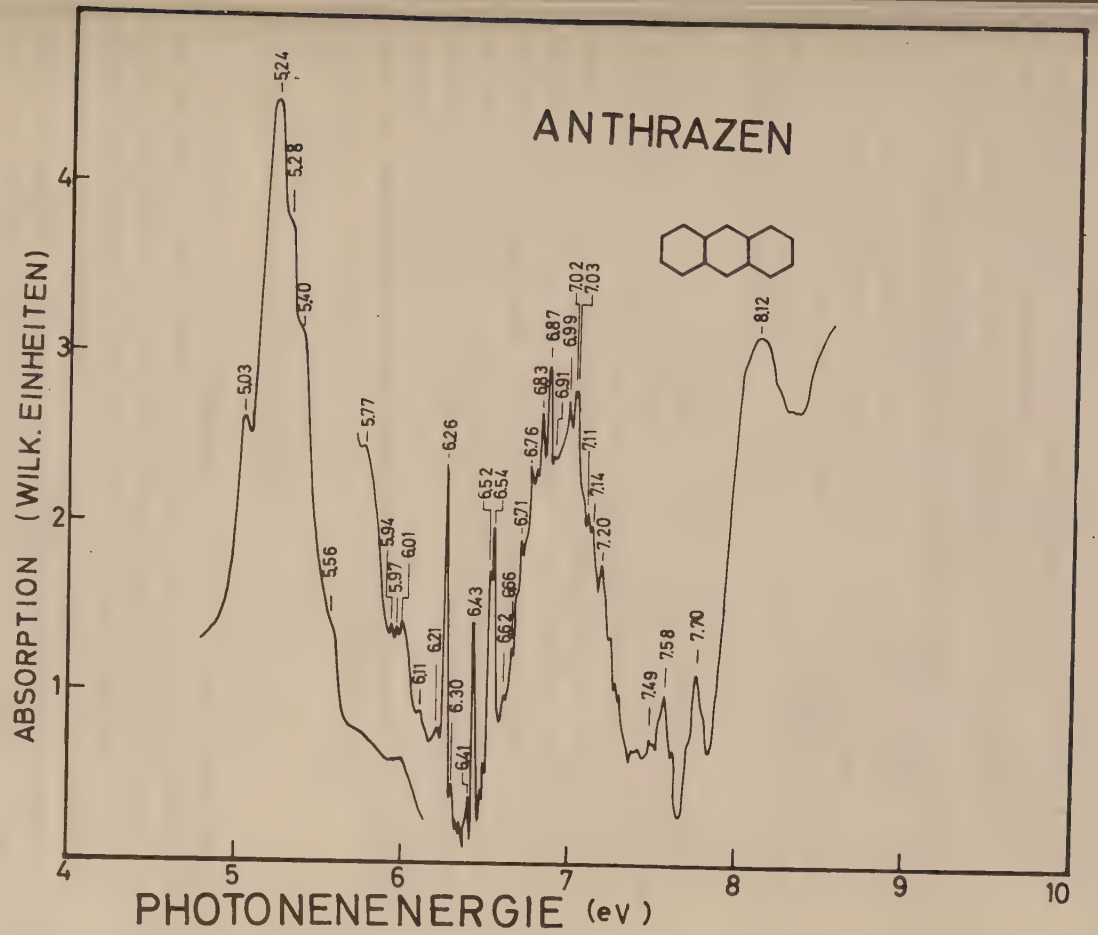


Abb. 26[a] Absorptionsspektrum von dampfförmigem Anthrazen. Oberhalb von 5,8 eV ist die Densitometerkurve einer photographischen Aufnahme des Spektrums wiedergegeben. Die Densitometerkurve der Primärintensität ist in diesem Bereich konstant.

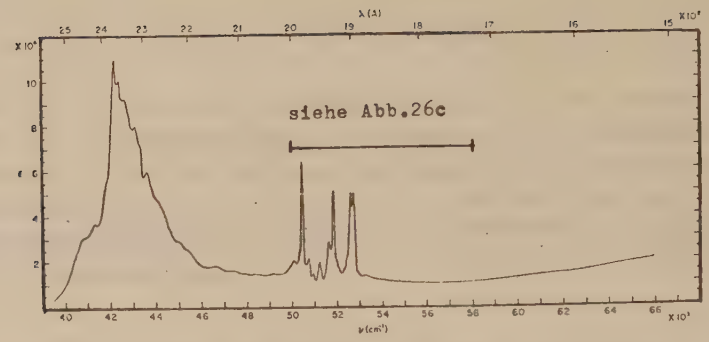


Abb. 26b Absorptionsspektrum von Anthrazen Dampf nach Lyons und Morris (1960)[71]

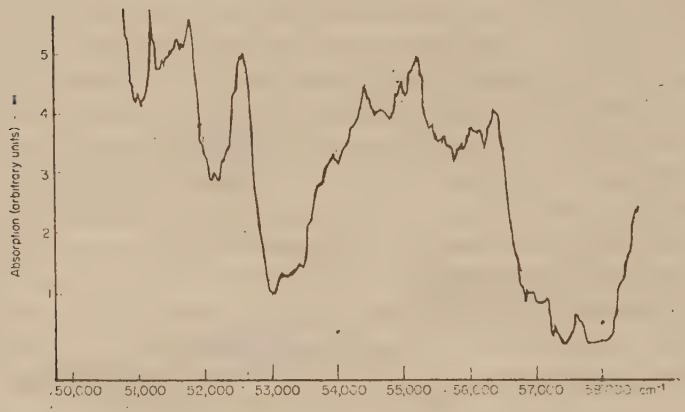


Abb. 26c Absorptionsspektrum von Anthrazen Dampf nach Angus und Morris (1966)[72]

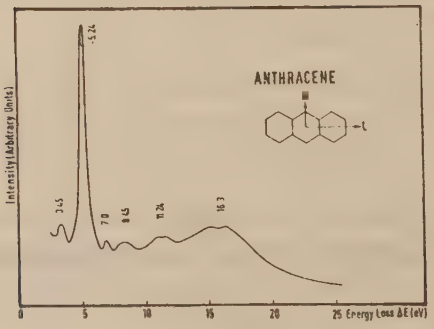


Abb. 26d Energieverlustspektrum von 30 keV Elektronen in Anthrazen nach Koch, Kunstreich und Otto (1971)[23c]

Fluoreszenzpolarisationsexperimenten[65] ist dieser Übergang in der Ebene des Moleküls längs der langen Achse polarisiert. Das Spektrum zeigt für diese Bande zusätzlich diffuse Schwingungsstruktur als Schultern bei 5,28 und 5,40 eV. Die dabei auftretenden Energien von 0,04 und 0,16 eV werden Anregungen totalsymmetrischer Schwingungen des Kohlenstoffgerüsts zugeschrieben[71,74]. Noch auf der Flanke der intensiven Absorptionsbande liegen weitere breite Schultern bei 5,56, 5.77 und um 5,9 eV. Eine eindeutige Zuordnung zu der im Lösungsspektrum[64] bei 5,6 eV beobachteten Absorption mittlerer Intensität ist hier nicht möglich. Nach mehreren scharfen Banden folgt zu höheren Energien eine breite Absorptionsbande mit überlagerter Feinstruktur. Der Schwerpunkt dieser Bande liegt bei etwa 6,9 eV. Die entsprechende Struktur im Lösungsspektrum, in dem die vorgelagerten scharfen Maxima und die Feinstruktur fehlen, liegt bei 6,7 eV. Das Dampfspektrum zeigt noch eine weitere Absorptionsbande bei ca. 8,1 eV sowie einen Anstieg der Absorption bis zur Grenze der Messungen.

Die Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit den älteren Absorptionsmessungen[71] ist bis 6 eV gut. Für Energien $\hbar\omega > 6{,}5$ eV stimmen sie in keiner Weise mit dieser älteren Arbeit überein, die hier einen glatten Spektralverlauf angibt. Dagegen finden wir Übereinstimmung mit den neueren Messungen von Lyons und Morris[72] (Abb 26b,c). Abgesehen von Abweichungen im Gesamtverlauf, die auf den unterschiedlichen Verlauf der Primärintensitäten in beiden Experimenten zurückgeführt werden können, wird insbesondere die energetische Lage der Hauptabsorptionsbanden in beiden Spektren gleich angegeben. Die Übereinstimmung mit Energieverlustmessungen[23c], bei denen in diesem Spektralbereich breite Maxima bei 7,0 und 8,45 eV gefunden wurden, ist befriedigend. Über den hier untersuchten Bereich hinaus zeigt die Verlustfunktion noch Maxima bei 11,24 und 16,3 eV (Abb. 26d).

5.3.2 Diskussion des Absorptionsspektrums

Die bei der Darstellung der Meßergebnisse teilweise schon getroffenen Zuordnungen, einen Vergleich mit dem Lösungsspektrum[64] sowie eine Zusammenfassung der Ergebnisse einiger MO-Rechnungen[61a,62] für die Anregungsenergien von π-π^*-Übergängen gibt Abb. 27. Eine klare Bestätigung dafür, daß der intensive Übergang bei 5,24 eV entlang der langen Molekülachse ($^1B_{2u}$) polarisiert ist, liefern die Anisotropieexperimente (Kapitel 6). Nach den Untersuchungen am Einkristall erwarten wir zwischen 5 und 9 eV noch 3 Übergänge mittlerer Intensität, die in Richtung der kurzen Molekülachse ($^1B_{1u}$) polarisiert sind (vgl. Abb. 34, 38). Die Absorptionsbanden im Dampfspektrum bei ca. 5,8; 6,9 und 8,1 eV können diesen Übergängen zugeordnet werden,

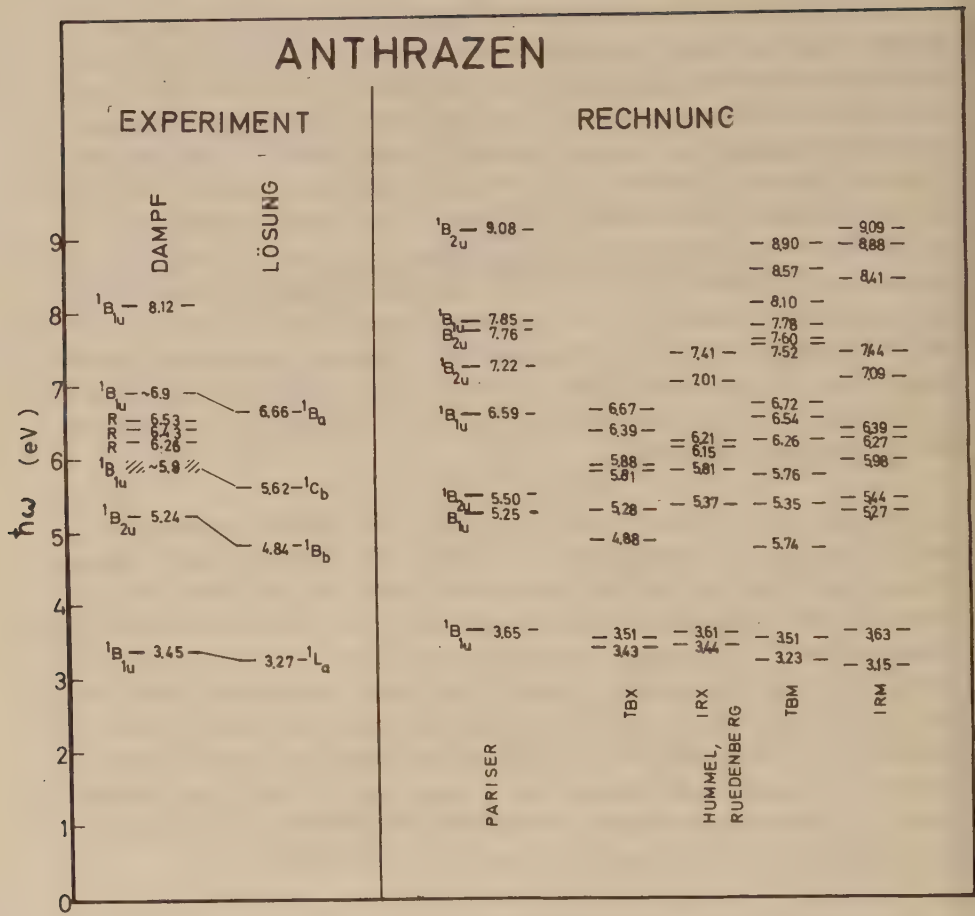


Abb. 27 Vergleich gemessener (diese Arbeit und [64]) und berechneter[61a,62] Anregungsenergien für Anthrazen. Die Molekülkoordinaten sind so gewählt, daß B_{1u} einer Polarisationsrichtung längs der kurzen, B_{2u} längs der langen Molekülachse entspricht (vgl. Abb. 42). Die älteren Bezeichnungen nach der Klassifizierung von Klevens und Platt[64] sind ebenfalls angegeben.

wenn man eine Verschiebung der Lage der Banden zu niedrigeren Energien beim Übergang von der gasförmigen zur festen Phase um rund 0,5 eV annimmt. Eine Verschiebung in dieser Größenordnung ist auf Grund der beobachteten Verschiebung der intensiven $^1B_{2u}$-Bande von 5.24 nach 4,55 eV plausibel.

Die scharfen Maxima bei 6,26; 6,43 und 6.53 eV sowie die Feinstruktur, die der Bande bei 6,9 eV überlagert ist, gehören zu Rydbergserien. Angus und Morris[72] haben bei der Analyse ihres Spektrums den Absorptionsstrukturen insgesamt 5 Serien zugeordnet, die alle zum ersten Ionisationspotential bei 7,15 eV konvergieren. Uns ist es nicht möglich, an Hand unseres Spektrums diese Analyse zu bestätigen, zumal sich bei teilweise kaum unterschiedlichen Quantendefekten der Serien eine große Zahl von Koinzidenzen von Banden ergibt. Ferner ist, wie die Interpretation der Spektren von Benzol und Naphthalin zeigt, das Auftreten von Schwingungsbanden sowie Rydbergbanden zu anderen Ionisationspotentialen zu berücksichtigen. Zur Zeit fehlende Untersuchungen des Photoelektronenspektrums und Rechnungen zur elektronischen Struktur des Moleküls unter Einschluß aller Valenzelektronen würden eine genauere Interpretation der Feinstruktur erleichtern.

6. Anisotropieuntersuchungen an Anthrazen

Für Anthrazen, dem wohl am häufigsten untersuchten Molekülkristall, liegen zahlreiche Untersuchungen der optischen Eigenschaften im sichtbaren und im nahen UV vor[17]. Unsere Anisotropieuntersuchungen, die mit Hilfe der kontinuierlichen polarisierten Synchrotronstrahlung auch in den VUV-Bereich ausgedehnt werden konnte verfolgten mehrere Ziele:

1. Die Absorptionsmessungen am freien Molekül sollten mit optischen Messungen am Kristall verglichen werden, um Aufschluß über die Polarisationsrichtungen einzelner Banden zu erhalten.

2. Die bisher vorliegenden optischen Experimente am Kristall sollten in wichtigen Punkten (Spektralbereich, andere Kristallflächen) ergänzt und erweitert werden. Die Erweiterung des Spektralbereichs ist entscheidend, weil z.B. die Kenntnis des optischen Verhaltens im VUV Gebiet zur Interpretation der beobachteten Kristallfeldaufspaltungen notwendig ist. Messungen für bestimmte Kristallflächen und Polarisationsrichtungen, die auf Grund der in 6.2 beschriebenen Vorüberlegungen ausgewählt wurden, sollten erstmals Aussagen über Kristallfeldaufspaltungen einzelner Molekülübergänge liefern, die frei von longitudinalen Beiträgen sind.

3. Schließlich sollten die für Anthrazeneinkristalle vorliegenden Elektronenenergieverlustmessungen[23] erweitert und ergänzt werden, um ein möglichst vollständiges Bild über die optischen Eigenschaften zu gewinnen. Optische und Energieverlustmessungen ergänzen sich in gewissem Grade, da bei Elektronenenergieverlustmessungen vorzugsweise longitudinale, bei optischen Experimenten vorzugsweise transversale Moden angeregt werden (vgl. [23d]).

6.1 Kristallstruktur

Der Anthrazenkristall gehört zur Gruppe der monoklinen Kristalle (C_{2h}^5, $P2_1/a$)[49]. Die Einheitszelle, die durch die drei Basisvektoren $\underline{a}$, $\underline{b}$ und $\underline{c}$ aufgespannt wird, enthält zwei Moleküle. Dabei ist $\underline{a} \cdot \underline{b} = \underline{b} \cdot \underline{c} = 0$ und $\underline{a} \cdot \underline{c} = ac \cdot \cos 124^{\circ}42'$. Die Länge der Basisvektoren beträgt a = 8,56 Å, b = 6,04 Å und c = 11,16 Å (Abb. 28).

Die Lage der Schwerpunkte der beiden Moleküle 1 und 2 im Kristall ist gegeben durch die Gitterpunkte $\underline{n} = n_1\underline{a} + n_2\underline{b} + n_3\underline{c}$ ($n_i = 0, \pm 1 \ldots i = 1,2,3$) und die Punkte $\underline{n} + 1/2\ (\underline{a} + \underline{b})$ (vgl. Abb. 29). Die beiden Moleküle werden durch Spiegelu

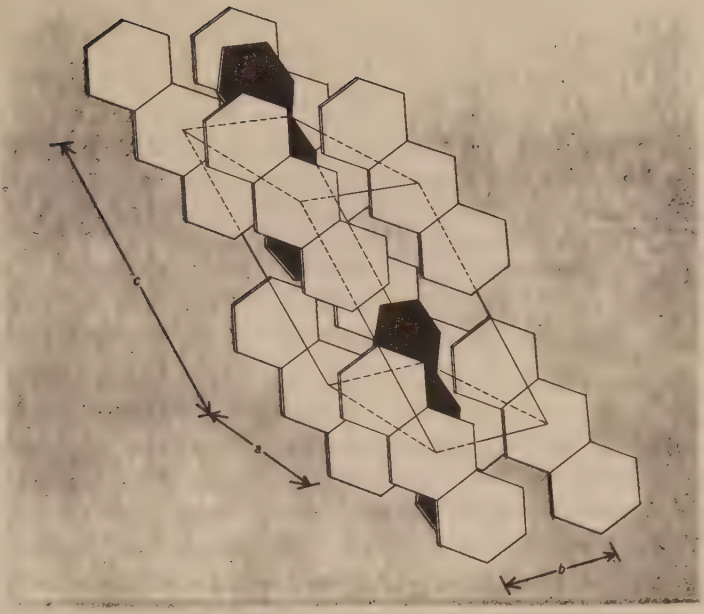


Abb. 28 Lage der Anthrazenmoleküle in der Einheitszelle, aus [75]

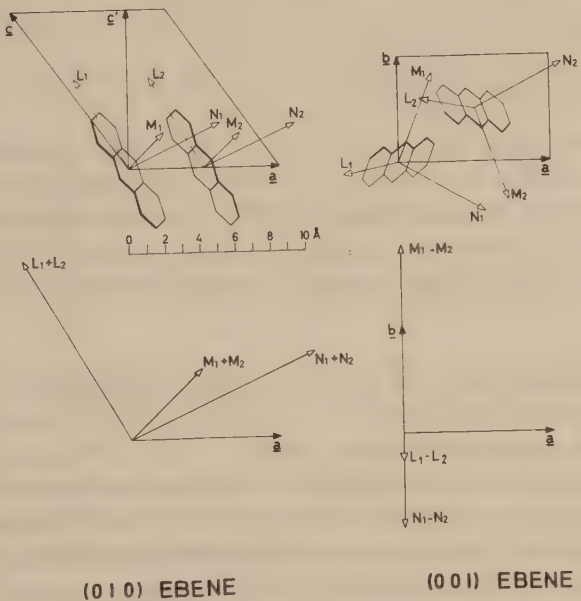


Abb. 29 Projektion der Einheitszelle auf die (010) und (001) Ebene

an der ac-Ebene (010) gefolgt von einer Translation um a/2 längs der a-Achse miteinander zur Deckung gebracht. Die Winkel, die die lange Molekülachse L_1 und die kurze Molekülachse M_1 (beide in der Ebene des Moleküls) und die Normale N_1 (senkrecht zur Ebene des Moleküls) mit den Basisvektoren $\underline{a}$, $\underline{b}$ und $\underline{c}' = (\underline{a} \times \underline{b})$ einschließen, betragen[49]:

	L	M	N
$\underline{a}$	119°44'	108°52'	36°18'
$\underline{b}$	97°10'	153°08'	115°46'
$\underline{c}$	30°46'	108°26'	66°18'

Tabelle 5: Lage der Molekülachsen in der Einheitszelle

Abbildung 29 zeigt die Projektion der Einheitszelle auf die ac- und die ab-Ebene. In der Abbildung sind auch die Projektionen der Molekülachsen L, M und N mit angegeben.

6.2 Zur Lichtabsorption in Molekülkristallen

Die theoretischen Grundlagen der Lichtabsorption in Molekülkristallen sind zusammenfassend in einer Arbeit von Craig und Walmsley[17] dargestellt worden. Speziell für Anthrazen liegen mehrere neuere Arbeiten vor[19]. Wir beschränken uns hier darauf, die wichtigsten Überlegungen zusammenzustellen, um die Wahl bestimmter Kristallflächen und Polarisationsrichtungen bei unseren Experimenten zu verdeutlichen.

In der Einleitung erwähnten wir, daß sich die Anregungen im Molekülkristall in einer guten Näherung durch das Modell des orientierten Gases mit einer schwachen Wechselwirkung der Moleküle untereinander beschreiben lassen. In dieser Näherung sind die Energieniveaus des Kristalls Eigenwerte des Hamiltonoperators $H = H_o + V$. Dabei ist H_o die Summe der Hamiltonoperatoren der Moleküle und V die Summe der Wechselwirkungsoperatoren zwischen den Molekülen. Diese Wechselwirkung wird als klein betrachtet und als Störung behandelt. Die angeregten Zustände des Kristalls werden beschrieben durch Wellenfunktionen der Form

$$\Phi_i\ (\underline{k}) \propto \sum_p e^{\,i\underline{k}\underline{r}_{ip}}\, \phi_{ip}$$

wobei die Exponentialfunktion der Periodizität des Kristalls Rechnung trägt ($\underline{k}$: Wellenvektor des reziproken Gitters). ϕ_{ip} ist die Wellenfunktion, bei der das p-te Molekül der i-ten Translationszelle angeregt ist. Durch geeignete Linearkombinationen solcher Funktionen erhält man Wellenfunktionen, die die spezielle Symmetrie des Kristalls berücksichtigen.

Symmetriebetrachtungen

Um Aussagen über das Polarisationsverhalten und die Auswahlregeln zu erhalten, ist zu fragen, welche molekularen Übergänge zu Kristallzuständen beitragen und nach welchen irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Kristalls sie zu klassifizieren sind. Einen Überblick über die geeigneten Basisfunktionen und ihre Darstellungen geben Betrachtungen der Symmetrien des Moleküls und des Kristalls (z.B. [17]). In Tabelle 6 sind die wichtigsten Ergebnisse solcher Betrachtungen für das Anthrazenmolekül und den Kristall zusammengefaßt.

MOLEKÜL	KRISTALL		
Punktgruppe des Moleküls D_{2h}	$\underline{k}$=0 Faktorgruppe C_{2h}	$\underline{k} \parallel$ ac-Ebene Gruppe des Wellenvektors C_{2h}	$\underline{k} \parallel \underline{b}$ Gruppe des Wellenvektors C_2
	$\phi^{(\alpha)}$ $\phi^{(\beta)}$	$\phi^{(\alpha)}$ $\phi^{(\beta)}$	$\phi^{(\alpha)}$ $\phi^{(\beta)}$
B_{1u} ($\underline{E} \parallel \underline{M}$)	$B_u(\underline{E} \parallel ac)$ $A_u(\underline{E} \parallel \underline{b})$	$A'(\underline{E} \parallel ac)$ $A''(\underline{E} \parallel \underline{b})$	$B(\underline{E} \parallel ac)$ $A(\underline{E} \parallel \underline{b})$
B_{2u} ($\underline{E} \parallel \underline{L}$)			
B_{3u} ($\underline{E} \parallel \underline{N}$)			

Tabelle 6: Darstellungen von Molekülzuständen und daraus abgeleitete Kristallzustände

Die geeigneten Basisfunktionen für die Einheitszelle lassen sich aus Molekülfunktionen ϕ_p (p = 1,2) der beiden Moleküle der Einheitszelle als Summen- und Differenzfunktionen darstellen:

$$\phi^{(\alpha)} \ (B_u) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2)$$

$$\phi^{(\beta)} \ (A_u) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2)$$

Die Darstellung der Molekülwellenfunktionen für die in Dipolnäherung vom Grundzustand $^1A_{1g}$ des Moleküls aus erreichbaren angeregten Zustände sind $^1B_{1u}$, $^1B_{2u}$ und $^1B_{3u}$ mit den in Tabelle 6 angegebenen Polarisationsrichtungen. Für den Fall $\underline{k} = 0$ verhalten sich die Kristallwellenfunktionen Φ^α und Φ^β wie die Darstellungen der Faktorgruppe C_{2h} der Einheitszelle. Man sieht, daß z.B. die angeregten Molekülzustände in diesem Fall jeweils sowohl zu A_u als auch B_u Zuständen im Kristall Veranlassung geben können. Dabei sind A_u-Zustände mit Licht, dessen $\underline{E}$-Vektor $\parallel$ b liegt, B_u-Zustände mit $\underline{E}$ in der ac-Ebene anregbar. Mit anderen Worten: Jeder Übergang im Molekül führt zu zwei Absorptionsbanden, wobei die eine Licht mit $\underline{E} \parallel \underline{b}$, die andere Licht mit $\underline{E}$ in der ac-Ebene absorbiert.

Neben diesem Fall ($\underline{k}$=0), der bei optischen Experimenten meistens diskutiert wird, gibt es noch einige spezielle Fälle, bei denen selbst für $\underline{k} \neq 0$ die Darstellungen der Kristallwellenfunktionen invariant unter gewissen Symmetrieoperationen der Faktorgruppe sind. Solche Symmetrieoperationen für den ersten dieser Spezialfälle $\underline{k} \neq 0$, $\underline{k}$ beliebig in der ac-Ebene sind die Identität und die Reflexion σ_h an der ac-Ebene. Sie bilden als Untergruppe der Faktorgruppe die Gruppe C_{1h}. Für den zweiten Fall, bei dem $\underline{k} \parallel \underline{b}$ ist, sind es die Operationen E und die Drehung C_2 um die zweizählige $\underline{b}$-Achse. Die Gruppe des Wellenvektors ist in diesem Fall C_2. Tabelle 6 zeigt, daß als einzige Auswahlregel in allen drei Fällen ($\underline{k}$=0, $\underline{k}$ in der ac-Ebene, $\underline{k} \parallel \underline{b}$) nur die $g \leftrightarrow u$ Auswahlregel streng gültig bleibt. Es können also auch im Molekül verbotene $A_u \leftarrow A_{1g}$ Übergänge, die wir nicht in der Tabelle aufgeführt haben, zu Kristallzuständen beitragen. Für andere als die genannten Spezialfälle können alle molekularen Niveaus zu Kristallzuständen beitragen. Nach diesen Überlegungen liefern nur Messungen an der (001) Ebene für $\underline{E} \parallel \underline{b}$ und an der (010) Ebene für alle Richtungen von $\underline{E}$ Spektren, die man an Hand der Darstellungen der Faktorgruppe eindeutig klassifizieren kann. Für alle anderen Ebenen und Richtungen sind gemischte Fälle möglich.

Energien der Kristallzustände

Bei der Berechnung von Energiezuständen im Molekülkristall geht man im allgemeinen von den Basisfunktionen der Faktorgruppe aus, speziell von den Linearkombinationen mit den Darstellungen B_u und A_u (Φ^α und Φ^β). Die Rechnungen[19] zeigen, daß die Energien für die Zustände A_u und B_u E (A_u) und E (B_u) verschieden sind, selbst wenn man in den ϕ_{ip} nur jeweils einen angeregten Molekülzustand berücksichtigt. Die Energieaufspaltung entspricht dabei gerade der Summe aller Wechselwirkungsenergien eines angeregten Molekülzustands mit den angeregten Zuständen aller nicht äquivalenten Moleküle.

Diese Energieaufspaltung ist bekannt als Davydov- oder Kristallfeldaufspaltung[17,18]. Bei dem Vergleich von experimentell bestimmten Aufspaltungen mit theoretischen Rechnungen wird meist nicht beachtet, daß die Rechnungen im allgemeinen nur für den speziellen Fall $\underline{k}=0$ durchgeführt werden. Die Wechselwirkungsenergie kann jedoch schon dann von $\underline{k}$ abhängen, wenn $\underline{k}\neq 0$, $k < a$, (a Ausdehnung der Brillouinzone) ist, (optischer Fall), wie Fox und Yatsiv[22] gezeigt haben. Nur für die oben genannten speziellen Fälle ist sie unabhängig von $\underline{k}$.

6.3 Präparation der Proben

Bei natürlich gewachsenen Anthrazenkristallen liegen die a- und b-Achse in der Kristalloberfläche. Die Reflexionsspektren von der (001) Ebene wurden durchgeführt an Kristallen, die aus der Lösung gezogen wurden. Die b-Richtung kann leicht auf Grund der Form der Kristalle oder mit Hilfe einer polarimetrischen Methode[76] festgestellt werden.

Die Reflexionsexperimente an der (010) Ebene (ac-Ebene) wurden an Kristallen durchgeführt, die nach der Bridgman Methode hergestellt worden waren (Hersteller: Princeton Organics). Diese Kristalle, die uns als Rohlinge vorlagen, mußten noch geeignet gespalten und poliert werden. Zunächst wurde die (001) Ebene als leichte Spaltebene durch Probieren ermittelt. Danach wurde ein dünnes Plättchen abgespalten, dessen b-Achse in der gleichen Weise ermittelt wurde wie bei den Lösungskristallen. Da die (010) Ebene eine wohldefinierte Spaltfläche ist[77], konnte sie durch Spalten senkrecht zu der b-Achse gefunden werden. Es zeigte sich, daß diese Spaltfläche leicht gewellt war. Die Abweichungen von der Hauptrichtung betrugen schätzungsweise bis zu $\pm 3^{\circ}$. Deshalb wurde die Spaltfläche auf einer mit einem Xylol getränkten Zellstofftuch bespannten Glasplatte poliert. Goniometrische Messungen zeigten, daß die so erhaltene, gut reflektierende Fläche innerhalb von einem Grad senkrecht zur (001) Ebene lag. Die Richtung der a-Achse in der (010) Ebene ist die Schnittlinie dieser Ebene mit der (001) Spaltebene. Diese Richtung diente als Bezugsrichtung für die Angabe der Polarisationsrichtungen bei unseren Messungen.

Für die Messungen unter verschiedenen Einfallswinkeln an der ab-Ebene benutzten wir einen Lösungskristall. Für die Diskussion der Ergebnisse ist die Kenntnis der absoluten Lage der Kristallachsen notwendig. Die Lagen wurden durch Laue-Aufnahmen an dem betreffenden Kristall ermittelt.

6.4 Meßergebnisse

Unsere Meßergebnisse sind in den Abb. 30 bis 37 wiedergegeben. Die jeweils an einer Kristallfläche gemessenen Spektren für verschiedene Richtungen des E-Vektors sind in ihren Intensitäten direkt miteinander vergleichbar. Sie konnten über die Messung der Intensität bei fester Photonenenergie und kontinuierlich variiertem Winkel zwischen E-Vektor und einer Kristallachse (Drehkurven) sehr gut aneinander angepaßt werden.

Abbildung 30 zeigt die Reflektivitäten bei nahezu senkrechtem Einfall (7,5°) auf die ab-Ebene für wachsende Winkel γ zwischen der b-Achse ⟨010⟩ und dem elektrischen Vektor E. Die Reflektivitäten sind zum Vergleich in den gleichen willkürlichen Einheiten angegeben. Auf Grund der Überlegungen vom vorhergehenden Abschnitt folgt, daß die Reflektivitäten sich bei festgehaltener k-Richtung mit γ ändern:

$$R(\gamma) = \cos^2\gamma\, R_b + \sin^2\gamma\, R_a$$

wobei R_b und R_a die Reflektivitäten für $\underline{E} \parallel \underline{b}$ beziehungsweise $\underline{E} \parallel \underline{a}$ sind. Das erklärt den stetigen Übergang vom Spektrum $\underline{E} \parallel \underline{b}$ zu dem Fall $\underline{E} \parallel \underline{a}$. Messungen für $+\gamma$ und $-\gamma$ bestätigen ferner, daß die Reflektivitäten unabhängig vom Vorzeichen von γ sind.

Für die Richtungen $\underline{E} \parallel \underline{b}$ und $\underline{E} \parallel \underline{a}$ (Abb. 31) ist die Übereinstimmung mit den Reflexionsspektren von Clark und Philpott[78] für den gemeinsamen Energiebereich unterhalb von 7 eV ausgezeichnet, so daß sich die Kurven praktisch überdecken. Die Absolutwerte der Reflektivität sind den erwähnten Arbeiten[78] entnommen. Diese Resultate unserer Messungen an der ab-Ebene werten wir als positive Kontrolle der Justierungen und des Aufbaus unserer Experimente.

Abbildung 32 zeigt die Reflexionsspektren bei nahezu senkrechtem Einfall auf die ac-Ebene (010) für Photonenenergien zwischen 4,5 und 8,5 eV für verschiedene Richtungen des E-Vektors der einfallenden Strahlung bezüglich der Kristallachsen a und c. Für diese Ebene beobachten wir eine sehr intensive Reflexionsbande, die bei 4,70 eV einsetzt. Sie zeigt eine komplexe Schwingungsstruktur sowie eine Schulter bei 5,95 eV. Diese Reflexionsbande hat ihre maximale Intensität, wenn E parallel liegt zur Projektion der langen Molekülachsen L auf die (010) Ebene. Für die Richtung des E-Vektors senkrecht zu L verschwindet die Bande fast vollständig. Es bleibt eine schwache Struktur bei etwa 4,65 eV zurück.

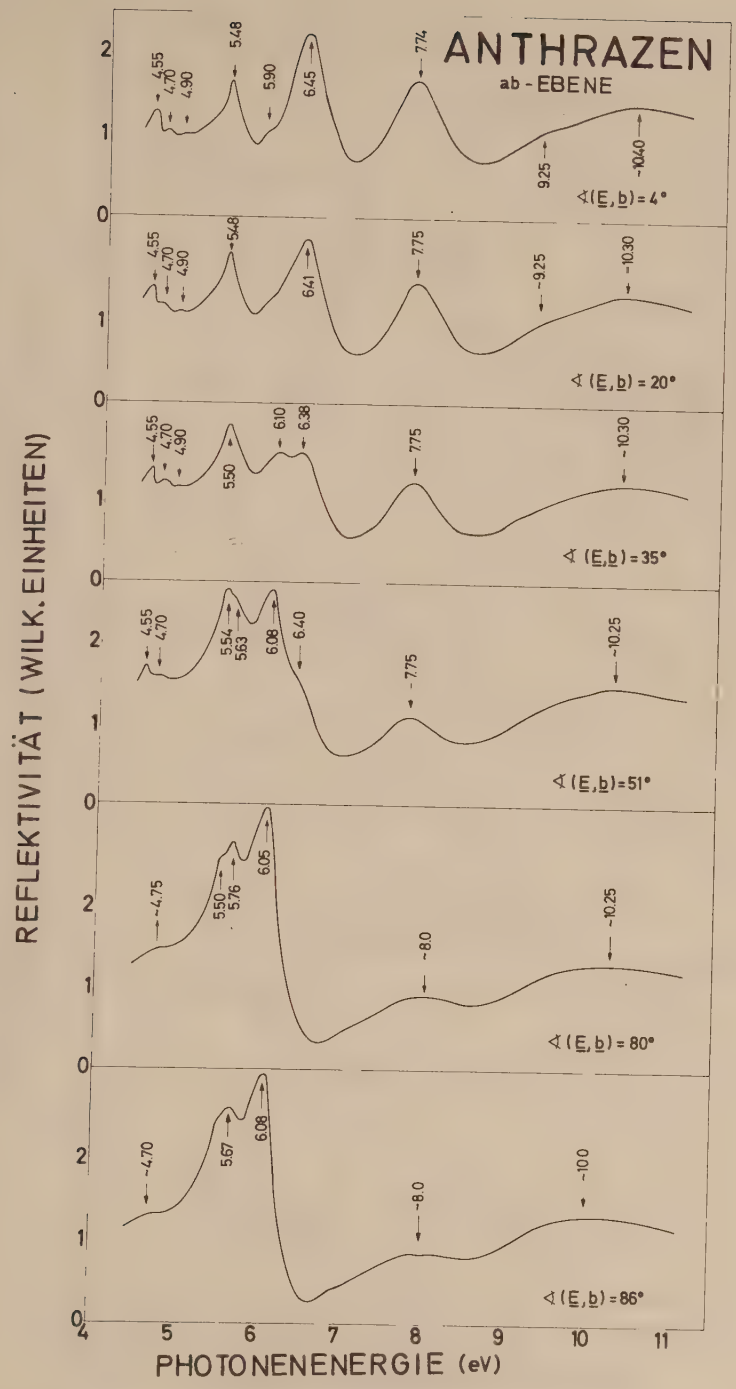


Abb. 30 Reflektivität der ab-Ebene bei 7,5° Einfallswinkel für wachsende Winkel γ zwischen dem E-Vektor und der b-Achse

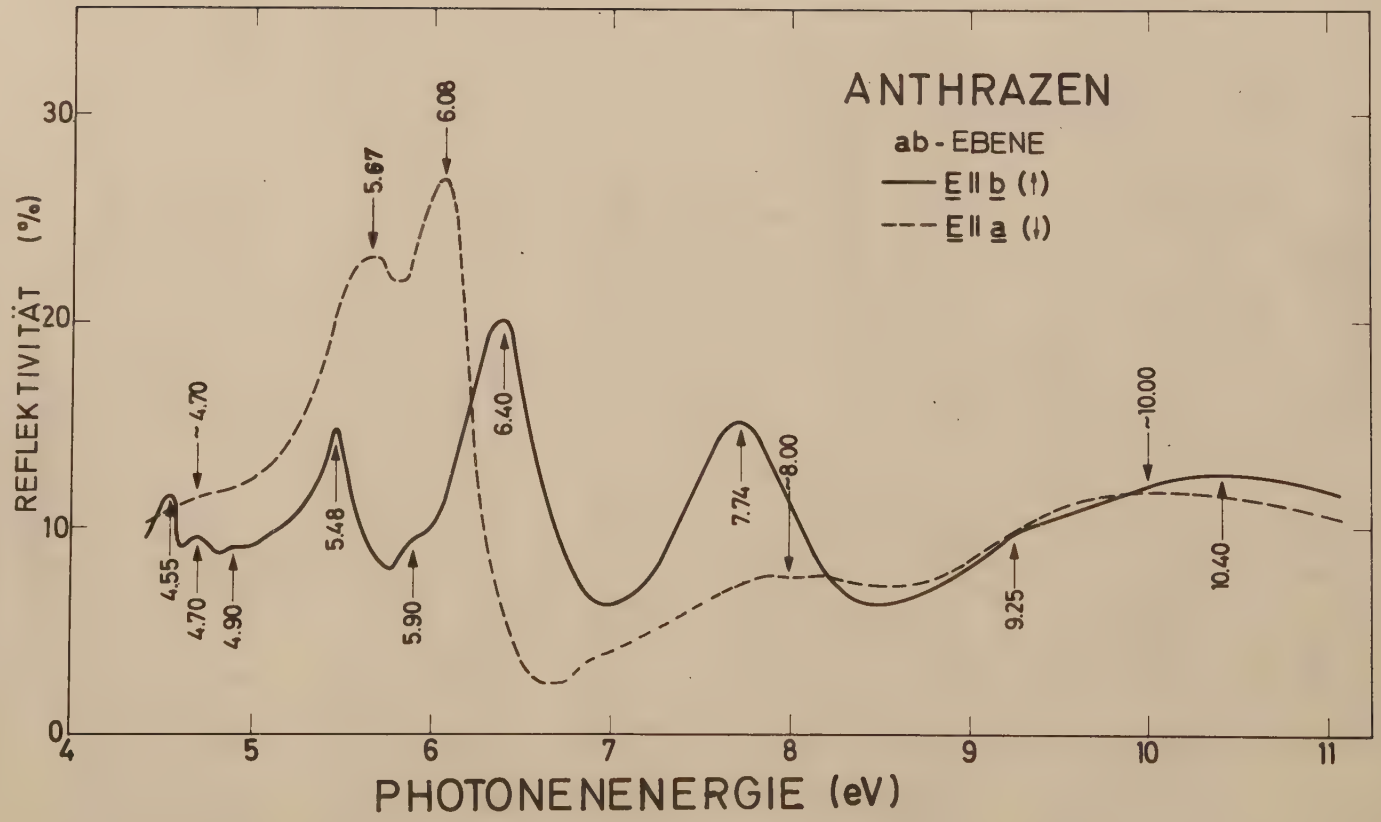


Abb. 31 Reflektivität der ab-Ebene bei 7,5° Einfallswinkel für $\underline{E} \parallel \underline{a}$ und $\underline{E} \parallel \underline{b}$. Die Absolutwerte der Reflektivität wurden durch Anpassung an Messungen von Clark und Philpott [78c] gewonnen.

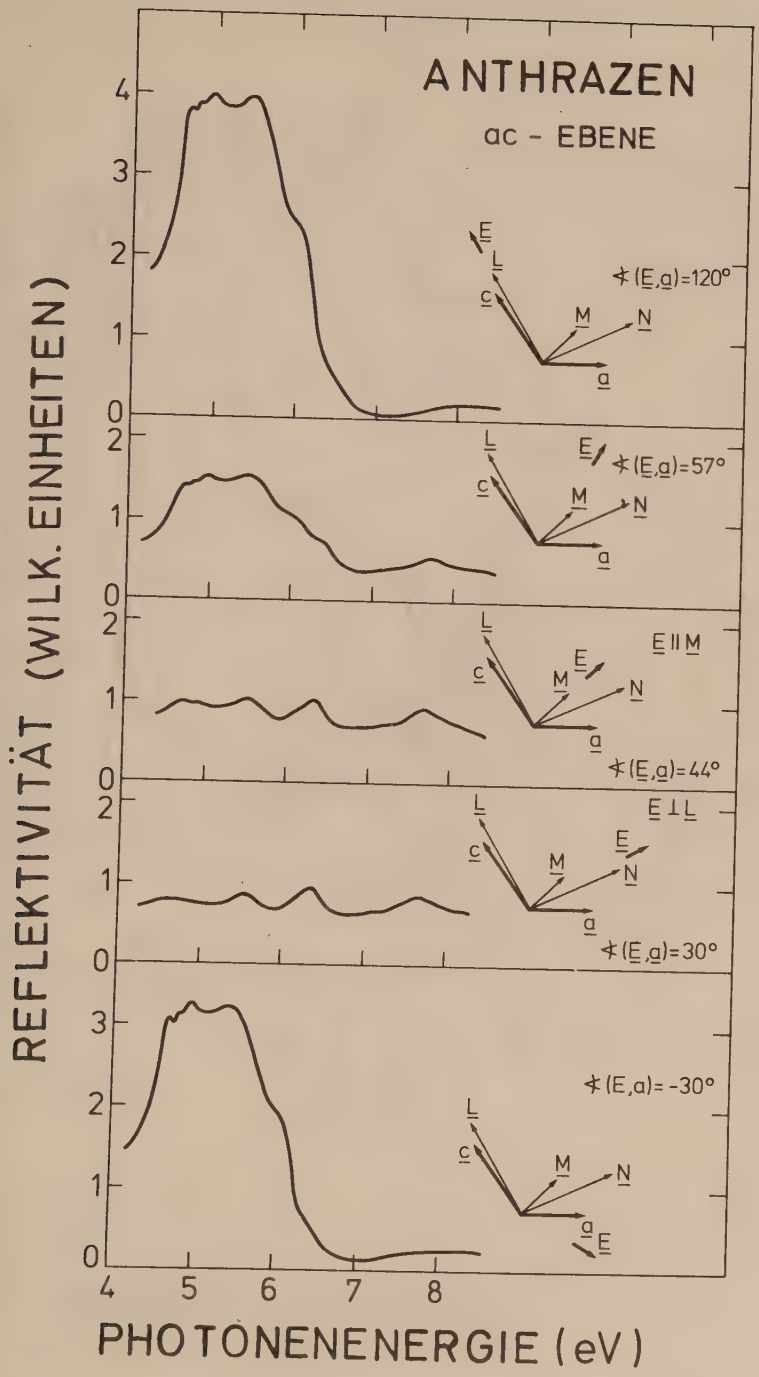


Abb. 32 Reflektivität der ac-Ebene bei 7,5° Einfallswinkel für verschiedene Richtungen des E-Vektors bezüglich der Kristallachsen

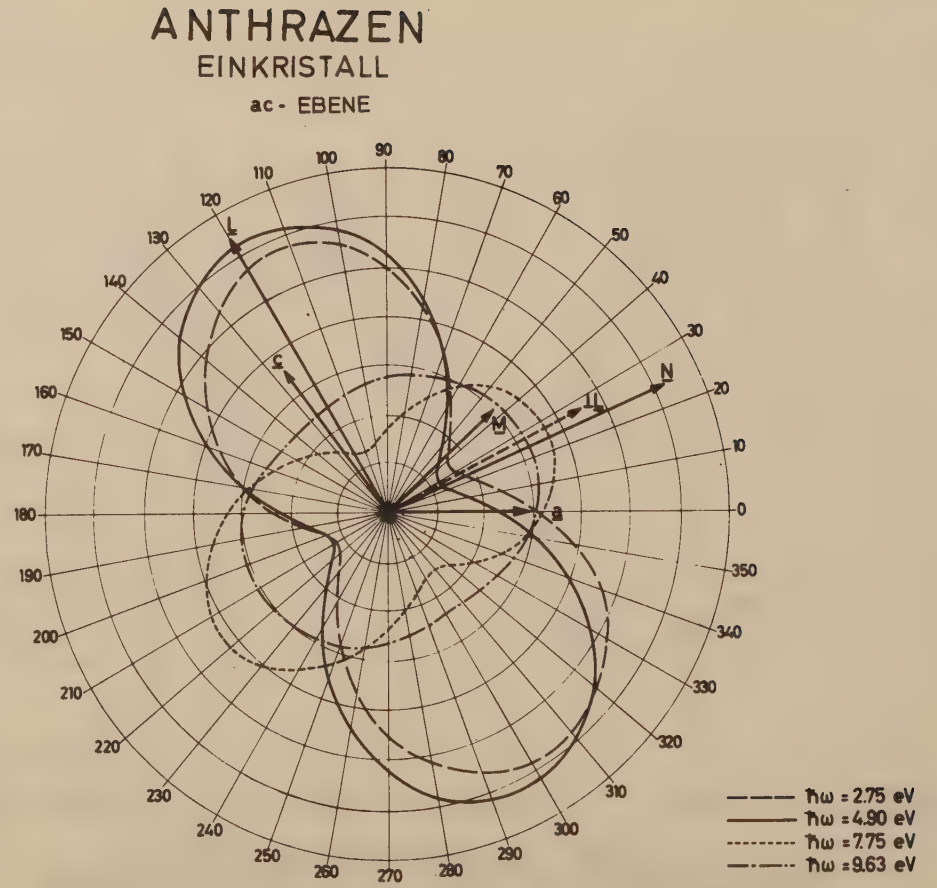


Abb. 33 Polardiagramm der Reflektivität der ac-Ebene für verschiedene Photonenenergien $\hbar\omega$. Die Kurven sind unkorrigierte Meßwerte, die nicht direkt untereinander verglichen werden können.

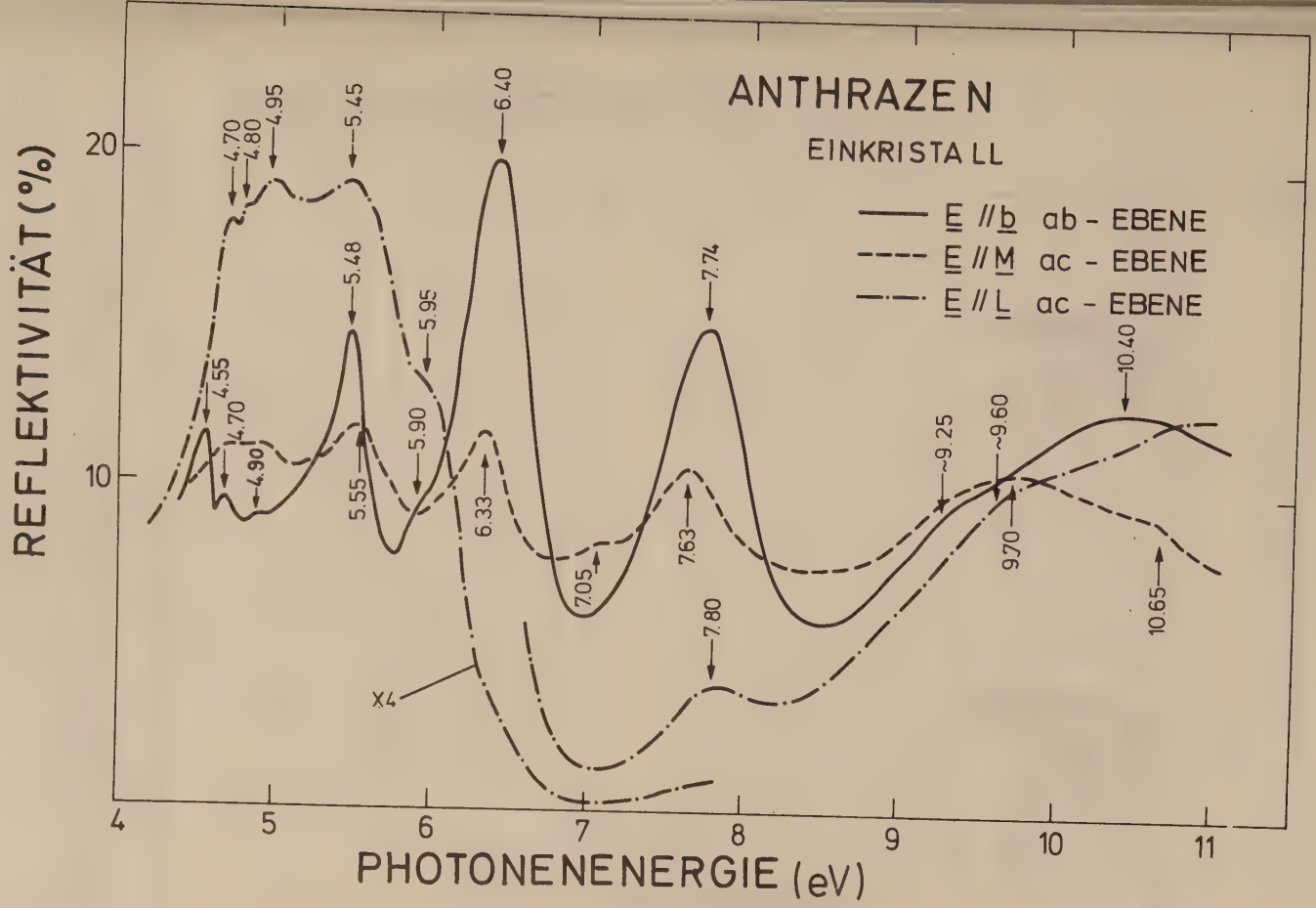


Abb. 34 Reflektivität der ab-Ebene für E ∥ b und Reflektivität der ac-Ebene für E ∥ M und E ∥ L bei 7,5° Einfallswinkel

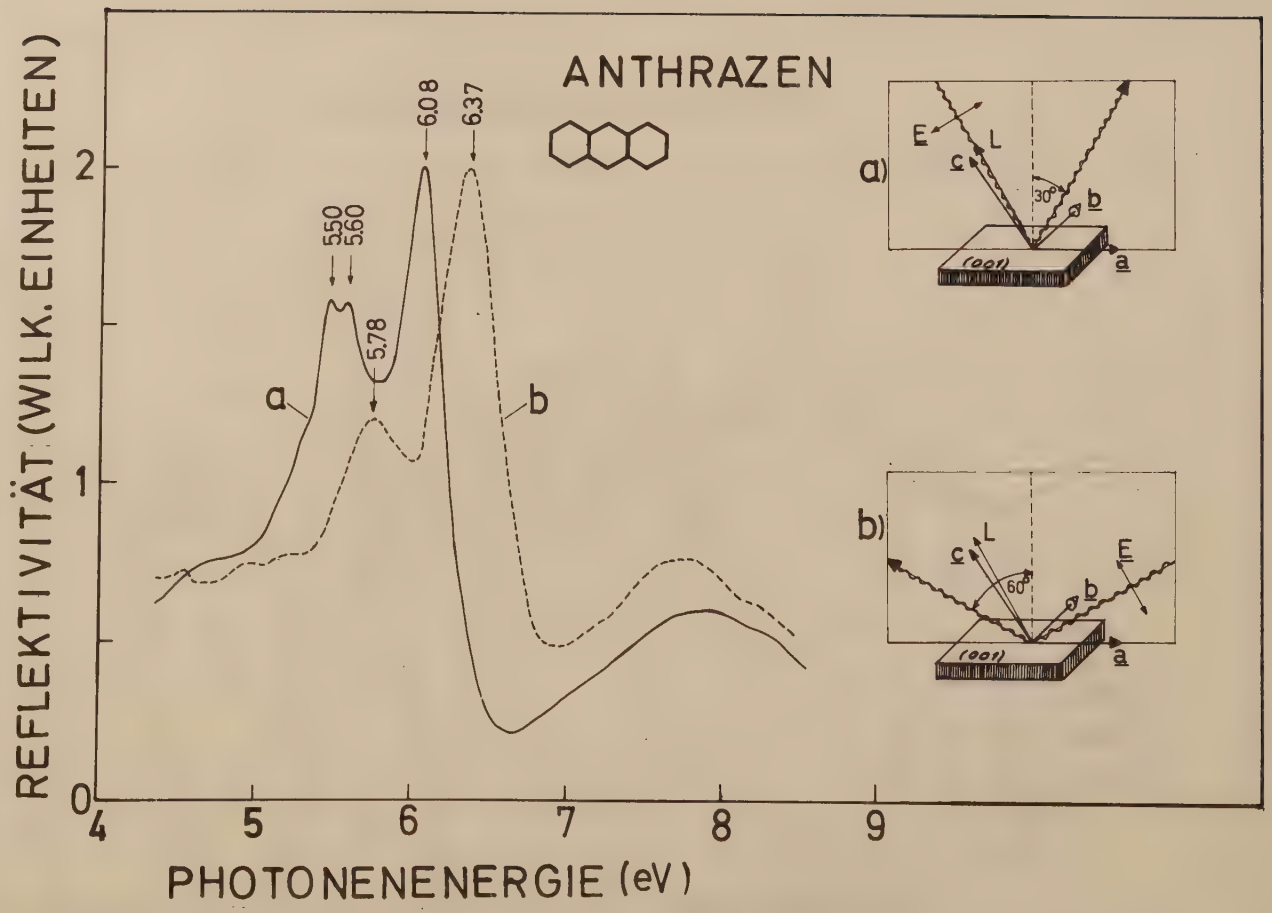


Abb. 35 Reflektivität der ab-Ebene von p-polarisiertem Licht bei zwei verschiedenen Einfallswinkeln. Beide Kurven wurden im Hauptmaximum auf gleiche Reflektivität normiert.

Drehkurven, bei denen die Reflektivität für mehrere feste Photonenenergien kontinuierlich mit sich änderndem Winkel zwischen dem E-Vektor und den Kristallachsen a, c gemessen wurde, sind in Abb. 33 dargestellt. Die Kurve für $\hbar\omega$= 5 eV zeigt die oben beschriebene Änderung der Reflektivität in diesem Spektralbereich sehr deutlich. Die Kurve für $\hbar\omega$ = 2,75 eV wurde mit einer kontinuierlichen Lichtquelle und mit einem für sichtbares Licht empfindlichen Detektor aufgenommen.

In Abb. 34 sind die Reflexionsspektren für besondere Polarisationsrichtungen, und zwar für $\underline{E} \parallel \underline{b}$ und Reflexion an der (001) Ebene sowie für $\underline{E} \parallel \underline{L}$ und $\underline{E} \parallel \underline{M}$ bei Reflexion an der ac-Ebene noch einmal zusammengestellt. Die beiden letzten Spektren können in ihrer Intensität direkt untereinander verglichen werden; die Absolutwerte sind durch Anpassung an die Angaben von Clark und Philpott[78] gewonnen. Die Spektren von den beiden verschiedenen Ebenen wurden relativ zueinander angepaßt, indem ein Verhältnis von 0,75 : 0,20 für die maximalen Reflektivitäten angenommen wurde. Dieses Verhältnis erscheint plausibel auf Grund eines Vergleichs der Reflektivitäten, die Clark und Philpott[78] für die (001) und die $(20\bar{1})$ Ebene angeben.

Als Beispiel für unsere Messungen, bei denen der Einfallswinkel variiert wurde, sind in Abb. 35 zwei Messungen an der ab-Ebene wiedergegeben. Diese Messungen wurden mit p-polarisiertem Licht (E in der Einfallsebene) durchgeführt. Als Einfallsebene wurde die ac-Ebene gewählt, so daß E stets senkrecht zu b lag. Variiert wurde der Einfallswinkel α gegen die Normale von $+67{,}5^{o}$ bis -60^{o}. Bei dieser Winkelvariation zeigten die Spektren eine markante Änderung sowohl der Lage als auch des Intensitätsverhältnisses der Reflexionsbanden bei ca. 6,2 eV und ca. 5,6 eV. Demgegenüber war die Änderung des allgemeinen Verlaufs der Reflexionskurven nicht so drastisch. In Abb. 35 sind die besonderen Fälle wiedergegeben, für die $\underline{E} \parallel \underline{L}$ und $\underline{E} \perp \underline{L}$ lag. Die Verschiebung in den Lagen der Maxima, die Änderung des Intensitätsverhältnisses und die Änderung des allgemeinen spektralen Verlaufs sind hier besonders deutlich.

Über Reflexionsmessungen an Einkristallen im Bereich von 12 bis 30 eV für $\underline{E} \parallel \underline{b}$ und $\underline{E} \parallel \underline{a}$ auf der ab-Ebene für einen Einfallswinkel von 15^{o} haben wir früher berichtet[23c] . Sie zeigten für beide Polarisationsrichtungen breite intensive Reflexionsmaxima bei ca. 16,5 eV. Ihnen entsprechen Maxima im Energieverlustspektrum des Dampfs bei 16,3 eV[23a,b]. Eine Wiederholung und Ausdehnung der optischen Messungen auch für die ac-Ebene für diesen Bereich erscheint wünschenswert, weil mittlerweile

Zweifel daran aufgetaucht sind, ob die Normierungsfaktoren, die wir für die Angabe von Absolutwerten benutzt haben, korrekt waren[79]. Die Messungen an der ac-Ebene können ferner Aufschluß darüber geben, ob die Vermutung, daß der Hauptbeitrag zum Spektrum in diesem Spektralbereich von molekularen σ-σ^* Anregungen stammt, richtig ist.

6.5 Diskussion der Ergebnisse

6.5.1 Kramers-Kronig Analyse

Die optischen Eigenschaften eines Festkörpers werden meist an Hand der Absorptions- oder der ε_2-Spektren diskutiert. Insbesondere wird die Davydov-Aufspaltung als energetische Differenz von Maxima in der Absorption angegeben. Da es jedoch wie erwähnt für den untersuchten Energiebereich wegen der Größe der Absorption und aus präparativen Gründen nur möglich ist, die Anisotropieexperimente in Reflexion an Einkristallen durchzuführen, ist man auf eine Kramers-Kronig Analyse der Reflexionsdaten angewiesen.

Bei der Analyse unserer Reflexionsspektren haben wir mit verschiedenen Extrapolationen für die Bereiche, die nicht durch unsere Experimente erfaßt wurden, den Einfluß von solchen Extrapolationen auf die ε_2-Spektren abzuschätzen versucht. In Abb. 36 sind die Reflexionsspektren, die wir schließlich für die ausgezeichneten Richtungen (vgl. Abb. 34) benutzt haben, angegeben. Gestrichelt sind die jeweiligen Extrapolationen eingezeichnet. Die mögliche Willkür wird dabei durch die Randbedingung eingeschränkt, daß die Absorption in solchen Bereichen Null sein muß, in denen die Substanz transparent ist. Für $\underline{E} \parallel \underline{b}$ wurden für den Bereich 2,5 bis 4,3 eV die Messungen von Clark und Philpott[78] ergänzend benutzt. Die Extrapolation zu $\hbar\omega=0$ ergibt sich nach Literaturwerten für die Dielektrizitätskonstante im Millimeterwellengebiet[80], die R = 0,022 liefern. Bei der Extrapolation für die beiden Spektren $\underline{E} \parallel \underline{M}$ und $\underline{E} \parallel \underline{L}$ gemessen an der ac-Ebene, wurden im Bereich 2,6 bis 3.4 eV Reflexionskurven benutzt, die wir am selben Kristall mit konventionellen optischen Methoden gewonnen haben. Das in Abb. 36 wiedergegebene Verhältnis der Reflektivität für $\underline{E} \parallel \underline{M}$ und $\underline{E} \parallel \underline{L}$, das den Messungen entnommen werden konnte, paßt gut zu den optimalen Extrapolationen. Für Energien $\hbar\omega > 10$ eV wurden die Reflektivitäten wie $R(\hbar\omega) \propto \omega^{-4}$ extrapoliert. Diese Extrapolation entspricht dem asymptotischen Verhalten der Reflektivität bei senkrechtem Einfall für das freie Elektronengas. Sie berücksichtigt nicht die

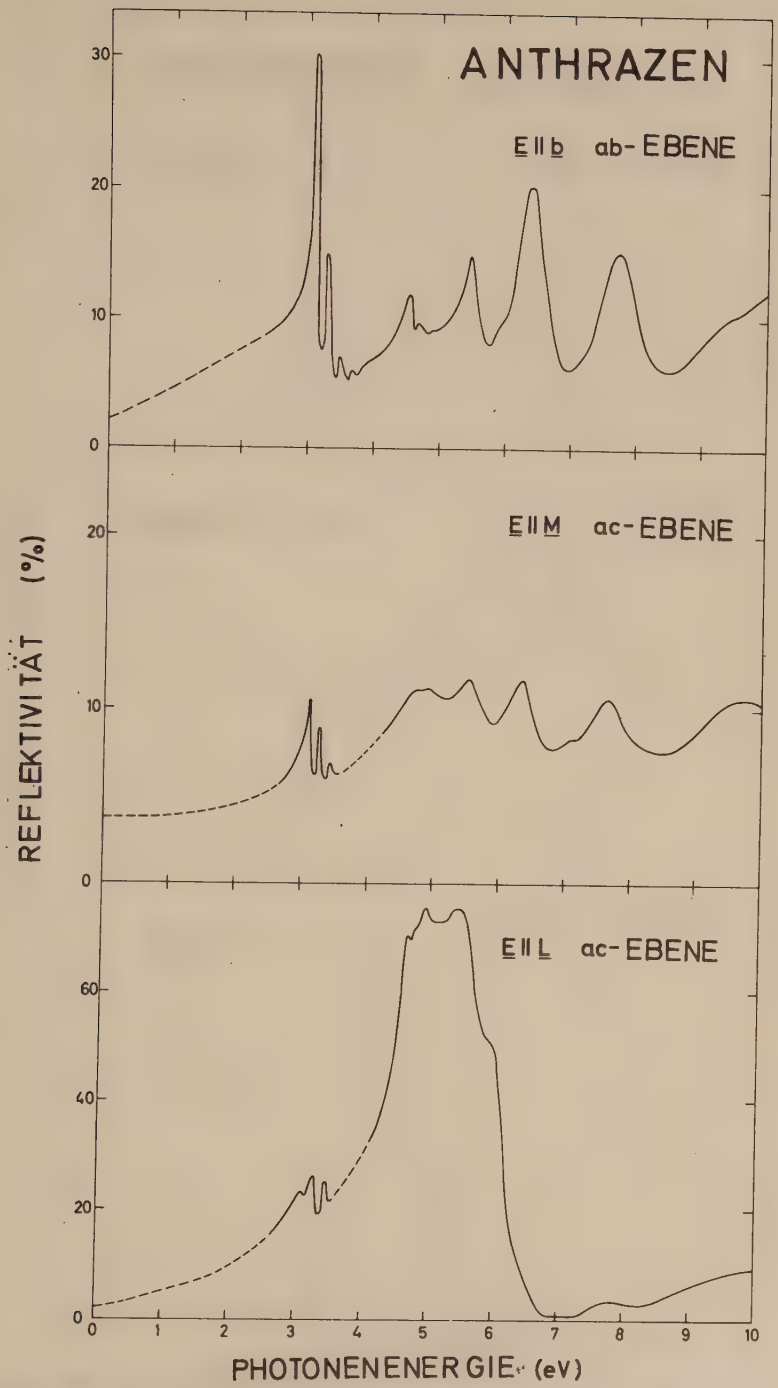


Abb. 36 Gemessene Reflektivitäten von Anthrazen für verschiedene ausgezeichnete Richtungen (durchgezogen) und Extrapolationen, die bei der Kramers-Kronig-Analyse benutzt wurden (gestrichelt)

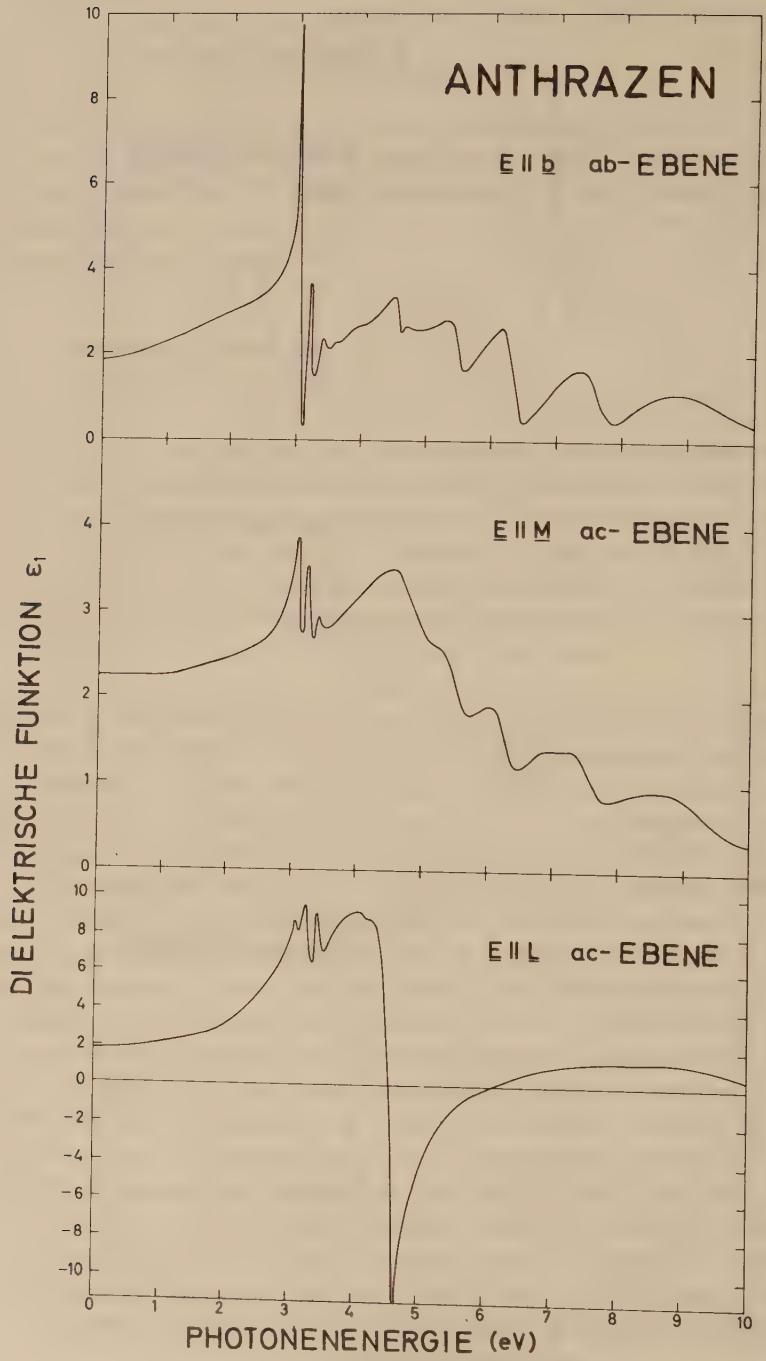


Abb. 37 Realteil der dielektrischen Konstanten von Anthrazen für verschiedene ausgezeichnete Richtungen, berechnet mittels Kramers-Kronig-Analyse aus Reflexionsspektren der Abb. 36

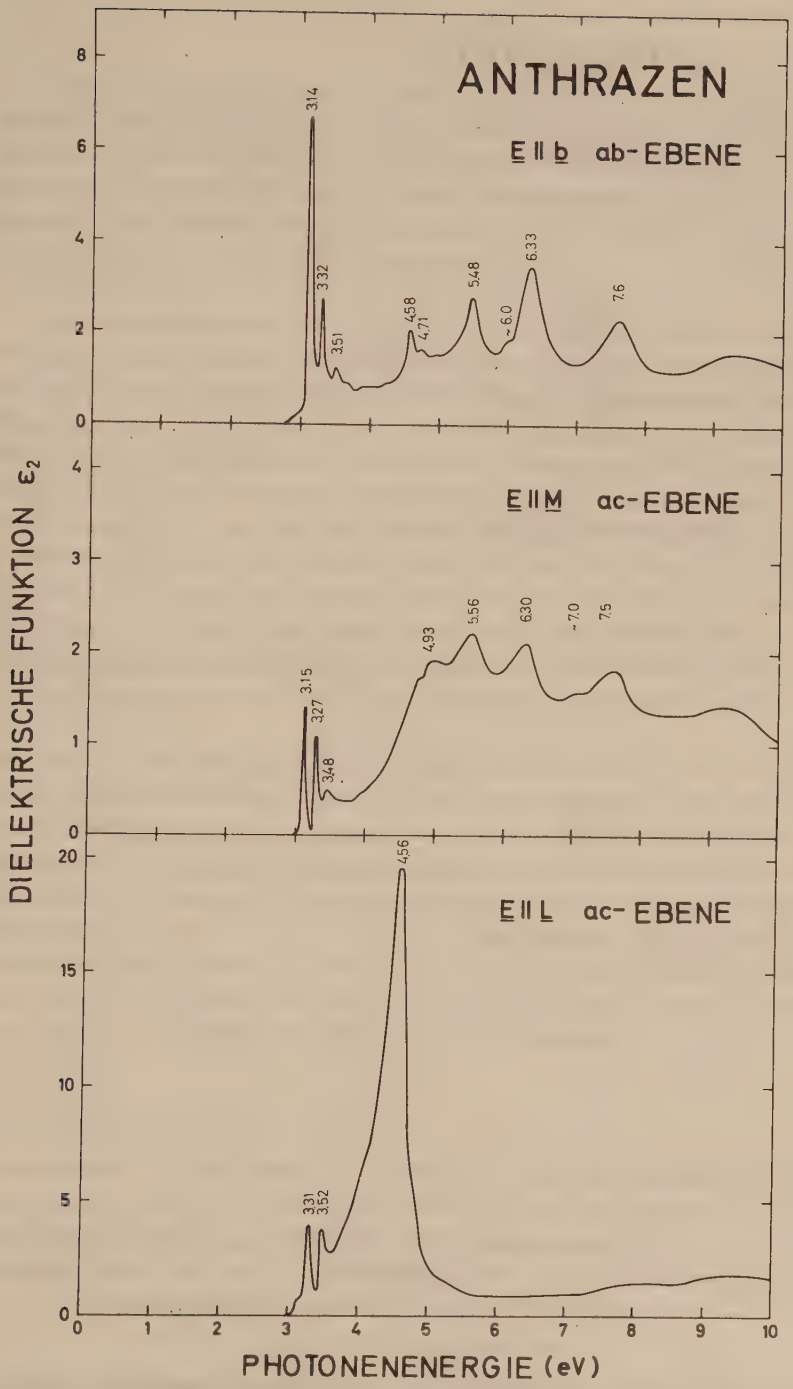


Abb. 38 Imaginärteil der dielektrischen Konstanten von Anthrazen für verschiedene ausgezeichnete Richtungen, berechnet mittels Kramers-Kronig-Analyse aus den Reflexionsspektren der Abb. 36

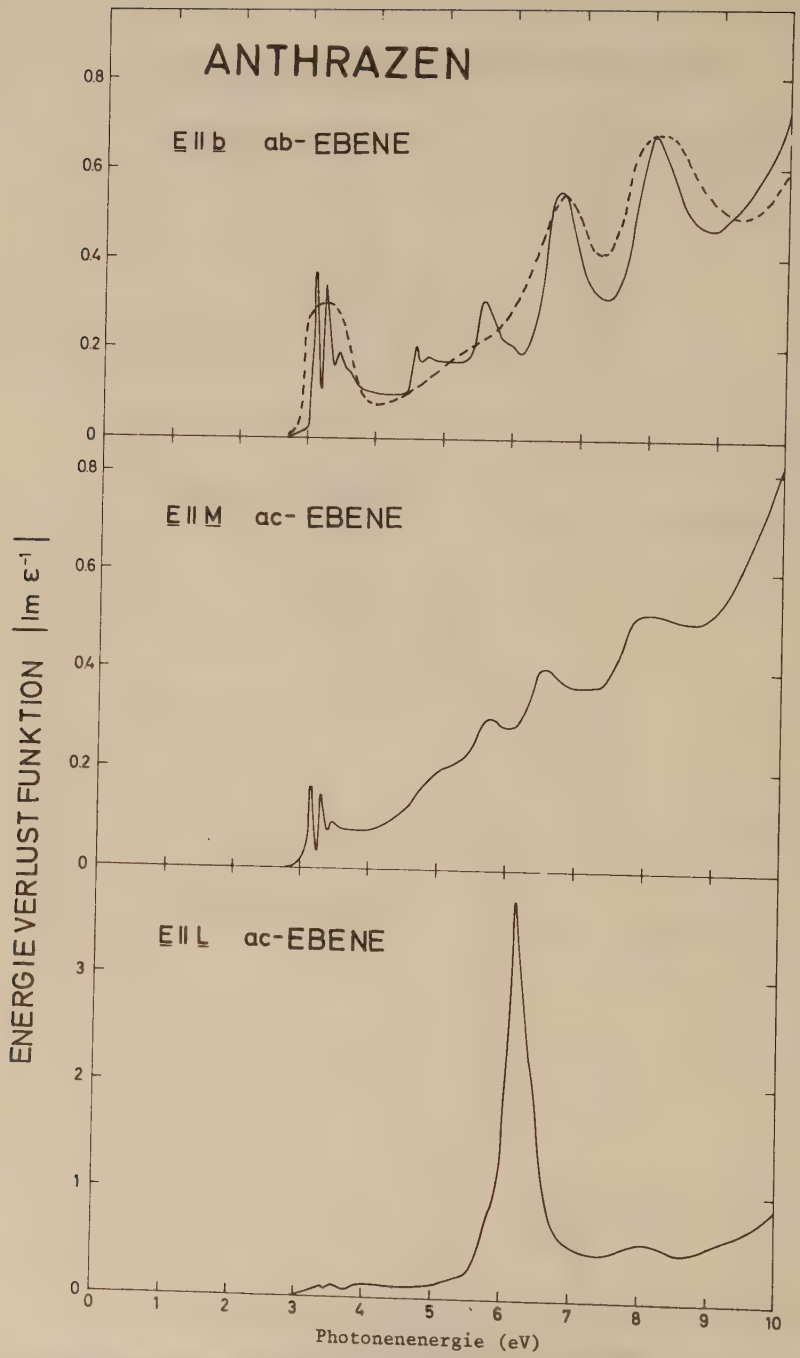


Abb. 39 Energieverlustfunktion von Anthrazen für verschiedene ausgezeichnete Richtungen, berechnet mittels Kramers-Kronig-Analyse aus den Reflexionsspektren der Abb. 36. Gestrichelte Kurve: aus Energieverlustspektren $\underline{k} \parallel \underline{b}$ nach Venghaus (1970)[23b]

Reflektivitätsmaxima, die man auf Grund von Energieverlustmessungen bei ca. 16 eV vermutet. Für $\underline{E} \parallel \underline{b}$ wurde ein breites Maximum von uns bei ca. 16,5 eV beobachtet[23c]. Wegen der erwähnten Unsicherheit bei der Angabe von absoluten Reflektivitäten in dem Bereich $\hbar\omega > 10$ eV und wegen des Fehlens von Messungen in diesem Bereich für die anderen beiden Polarisationsrichtungen, wurde die Extrapolation für alle drei Richtungen einheitlich mit ω^{-4} vorgenommen.

Die numerischen Rechnungen wurden mit dem Kramers-Kronig Rechenprogramm von Klucker[81] auf der IBM 360/75 durchgeführt. Die Abb. 37 bis 39 zeigen als Ergebnis der Analyse den spektralen Verlauf der Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2 und der Energieverlustfunktion $|\mathrm{Im}\hat{\varepsilon}^{-1}|$. Da wie erwähnt (Abschnitt 4.1) nur die y-Achse des dielektrischen Tensors mit einer kristallographischen Achse ($\underline{b}$-Achse) zusammenfällt, stellen nur die ε-Spektren für $\underline{E} \parallel \underline{b}$ auf der ab-Ebene ein dielektrisches Tensorelement ($\hat{\varepsilon}_{22}$) dar. Für die anderen Richtungen geben die Spektren effektive ε-Werte wieder. Wegen der möglichen Fehler bei den Absolutwerten der Reflektivität und bei den Extrapolationen sind die Absolutwerte für ε_1 und ε_2 und $|\mathrm{Im}\hat{\varepsilon}^{-1}|$ nicht sehr genau. Die Struktur der Maxima, ebenso wie ihre relative Größe und Lage und der allgemeine spektrale Verlauf sind jedoch, wie verschiedene Extrapolationen und Testrechnungen zeigten, weitgehend unabhängig von dieser Unsicherheit.

Ein Vergleich der Reflexions- und ε_2-Spektren zeigt (Abb. 36 und 38), daß sich beide im spektralen Verlauf nicht wesentlich unterscheiden, und alle Details in beiden Spektren deutlich zu erkennen sind, solange die Reflektivitäten nicht zu groß sind ($\underline{E} \parallel \underline{b}$, ab-Ebene und $\underline{E} \parallel \underline{M}$, ac-Ebene). Für den Fall $\underline{E} \parallel \underline{L}$ in der ac-Ebene, bei dem für die Hauptreflexionsbande nahezu metallische Reflexion erreicht wird, ergeben sich große Unterschiede. Die Reflexionsspektren zeigen wesentlich mehr Details. In der ε_2-Kurve sind die entsprechenden Strukturen allenfalls als Schultern schwach zu erkennen, die Bande ist auf einen engeren Bereich zusammengezogen und zeigt eine starke Verschiebung zu kleineren Energien.

6.5.2 Interpretation der Spektren

Im einfachen Bild des orientierten Gasmodells, ohne Wechselwirkung der Moleküle untereinander ist die Intensität der Absorption für eine bestimmte Richtung proportional zum Quadrat der Projektion des Übergangsmoments im freien Molekül. Bezeichnet man bei Anthrazen die Übergangsmomente für die molekularen Übergänge B_{1u}, B_{2u} und B_{3u} für die beiden Moleküle 1 und 2 der Einheitszelle mit

$\underline{M}_j = e \int \psi^*(A_{1g}) \sum_i \underline{r}_i \psi(B_{1u})\, d\tau$, $\underline{L}_j$ und $\underline{N}_j$ (j = 1,2), so ist in diesem Bild die Absorptionswahrscheinlichkeit für Kristallzustände aus

B_{1u} Zuständen: $W \propto |(\underline{M}_1 \pm \underline{M}_2)\cdot\underline{e}|^2$

B_{2u} Zuständen: $W \propto |(\underline{L}_1 \pm \underline{L}_2)\cdot\underline{e}|^2$

B_{3u} Zuständen: $W \propto |(\underline{N}_1 \pm \underline{N}_2)\cdot\underline{e}|^2$

($\underline{e}$: Einheitsvektor in Richtung des elektrischen Feldvektors $\underline{E}$), $\underline{r}_i$: Lagevektor des i-ten Elektrons). Auf Grund der Symmetrie der Einheitszelle liegt der Summenvektor jeweils in der ac-Ebene, der Differenzvektor parallel zur b-Richtung. In Abb. 29 sind diese Vektoren in der unteren Hälfte der Abbildung in ihrer Lage zu den Kristallachsen eingetragen, ebenso in den Abb. 32 und 33. Läßt man intermolekulare Wechselwirkungen zu, so ändern sich die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Übergänge gegenüber den Werten des orientierten Gasmodells. Die einfachen geometrischen Betrachtungen können aber in erster Näherung zur Interpretation der Hauptmaxima der Spektren noch herangezogen werden.

Die starke Reflexionsbande, die wir für $\underline{E} \parallel \underline{L}$ auf der (010) Ebene mit ihrem Einsatz bei 4,70 eV beobachten (Abb. 32, 34, 36), wird von dem intensiven π-π^*-Molekülübergang $^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ verursacht. Im ε_2-Spektrum (Abb. 38) liegt das entsprechende Maximum bei 4,56 eV. In der Gasphase wird die π-π^*-Anregung bei 5,24 eV beobachtet (vgl. Abb. 26 und [71]). In Übereinstimmung mit theoretischen Arbeiten[78c,19] interpretieren wir die Reflexionsmaxima zwischen 4,55 und 4,90 eV, die für $\underline{E} \parallel \underline{b}$ auf der (001) Ebene beobachtet werden (Abb. 34), als die $\parallel$ b-polarisierte Komponente dieses Übergangs. Während beim Vergleich der Reflexionsspektren (Abb. 36) diese Zuordnung nicht augenfällig ist, erscheint sie bei Betrachtung der ε_2-Spektren ganz natürlich. Abbildung 38 entnimmt man ein Intensitätsverhältnis der beiden Maxima von 10:1, was als grobes Maß für die Verhältnisse der Oszillatorstärken angesehen werden kann. (Wählt man die Flächen unter den ε_2-Kurven, so erhält man ein Verhältnis von 35:1). Der nach dem orientierten Gasmodell erwartete Werte wäre 65:1 (vgl. Abb. 29). Die verhältnismäßig schlechte Übereinstimmung bedeutet, daß selbst für diese intensive Bande das Modell nur eine erste Näherung darstellt, d.h. die intermolekulare Wechselwirkung im Kristall für diesen Molekülübergang sehr groß ist.

Ein experimentelles Indiz dafür ist auch das Auftauchen der Struktur um 3,2 eV auf der niederenergetischen Flanke der starken L-polarisierten Bande (Abb. 36).

Die für $E \parallel b$, (001) mit Maxima im Reflexionsspektrum bei 3,14; 3,33 und 3,51 eV auftretende Bande[78] entspricht dem ersten erlaubten Singlett-Übergang $^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ im Molekül. Entsprechend dem orientierten Gasmodell sollte diese M-polarisierte Bande für Richtungen ungefähr $\underline{E} \perp \underline{M}$ auf der ac-Ebene verschwinden. Tatsächlich wird der 0-0-Übergang nur schwach beobachtet. Auf Grund der starken Kopplung an den intensiven L-polarisierten $^1B_{2u}$-Übergang treten die 0-1- und 0-2-Komponenten jedoch stark auf (Abb. 36) und verleihen dem ε_2-Maximum bei 4,56 eV eine stark asymmetrische Form (Abb. 38).

Wegen der Breite der ε_2-Banden ist es kaum möglich, einen genauen Wert für die Davydov-Aufspaltung dieser L-polarisierten Bande anzugeben. Die Verschiebung des ε_2-Maximums für $\underline{E} \parallel \underline{L}$ um 0,02 eV zu niedrigeren Energien gegenüber $\underline{E} \parallel \underline{b}_1$(001) liegt in der Größenordnung der Unsicherheit bei der Bestimmung der Lage im Spektrum sowie der möglichen Fehler, die bei der Kramers-Kronig-Analyse bei verschiedenen Extrapolationen auftreten können. Die Problematik, Werte für die Davydov-Aufspaltung experimentell zu bestimmen, wird in der Literatur nur selten diskutiert. Jetter und Wolf[82] haben für den ersten Singlett-Übergang im Anthrazen diese Frage eingehend auch im Zusammenhang mit Einflüssen der Kristallstruktur (Temperatur, Verspannungen) erörtert.

Für den Fall $\underline{E} \parallel \underline{a}$ auf der ab-Ebene (Abb. 30, 31) ist die starke L-polarisierte Anregung im Reflexionsspektrum zu höheren Energien hin verschoben. Die Verschiebung stammt von den longitudinalen Anteilen der Dipol-Wechselwirkungen her, die für senkrechte Inzidenz auf (001) für $\underline{E} \parallel \underline{a}$ nicht verschwinden. Für diesen Fall berechneten Clark und Philpott[78b] eine Anregungsenergie von ca. 6,6 eV. Sie wiesen jedoch darauf hin, daß bei Messungen mit $\underline{E} \parallel \underline{a}$ auf der (001) Ebene keine eindeutigen Aussagen zu erwarten sind, weil die beiden Reflexionsmaxima, die bei 5,67 und 6,08 eV beobachtet werden, eine Überlagerung der L-polarisierten Anregung mit den M-polarisierten Übergängen darstellen, die bei 5,5 und 6,4 eV für $\underline{E} \parallel \underline{b}$ beobachtet werden.

Für $\underline{E} \parallel \underline{L}$ auf der (010)-Ebene erscheint im Reflexionsspektrum bei 5,95 eV eine Schulter auf der Flanke der starken Reflexionsbande (Abb. 32, 34). Die zugehörige b-polarisierte Komponente dieses Übergangs könnte die Schulter sein, die für $\underline{E} \parallel \underline{b}$ auf der (001)-Ebene bei 5,90 eV beobachtet wird. Bei tiefen Temperaturen wird diese Schulter als ein getrenntes Maximum aufgelöst[83].

In den Reflexionsspektren von der ac-Ebene ist bei 7,05 eV eine schwache Schulter für Richtungen des E-Vektors ungefähr zwischen M und a zu erkennen. (In der Abb. 32 ist diese Schulter wegen des einheitlichen Maßstabs für alle Kurven nichts so deutlich wie in Abb. 34 zu sehen). Für E || b auf der ab-Ebene taucht keine entsprechende Struktur auf. Da ferner die Polarisationsrichtung, bei der die Schulter am stärksten auftritt, die N-Richtung ist, erscheint eine Zuordnung zu einem $^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ Molekülübergang, der senkrecht zur Molekülebene polarisiert ist, plausibel. Eine diesem Übergang entsprechende Struktur bei ca. 7,05 eV auf der ab-Ebene für E || a (vgl. Abb. 30) wurde bereits früher von Clark[78d] beobachtet und entsprechend interpretiert.

Ein Vergleich der drei Maxima bei ca. 5,5; 6,4 und 7,65 eV, die auf der ac-Ebene für E || M und auf der ab-Ebene für E || b beobachtet werden (Abb. 34), zeigt, daß sie von $^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ Molekülübergängen, die längs der kurzen Achse polarisiert sind, stammen. Die entsprechenden Übergänge im Dampfspektrum sind die Schulter bei etwa 5,8 eV und eine Bande bei 6,9 und 8,1 eV (Abb. 26, 27), deren Polarisationsrichtungen sich auf diese Weise mit Hilfe der Kristalluntersuchungen bestimmen lassen. Die Abhängigkeit der Reflektivität von der Polarisationsrichtung für die ersten beiden der drei M-polarisierten Reflexionsmaxima die nicht in Abb. 33 wiedergegeben ist, zeigt immer noch für E || L maximale Reflektivität, weil die intensive L-polarisierte Bande sich noch bis zu diesen Energien hin erstreckt. Die Reflektivität für E || L ist in diesem Bereich immer noch größer als die Reflektivität für E || M auf Grund der schwächeren $^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ Übergänge (vgl. Abb. 32). Für das dritte Maximum bei 7,75 eV ist die Winkelabhängigkeit der Reflektivität in Abb. 33 wiedergegeben. Die Kurve zeigt, daß die maximale Reflektivität bei dieser Photonenenergie eher für E ⊥ L auftritt als für E || M. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß die Reflektivität des Untergrunds unter der Reflexionsbande maximale Reflektivität für die N-Richtung hat. Eine solche N-polarisierte Struktur würde sich demnach von der Schulter bei 7,05 eV bis zu höheren Energien ($\approx$ 8 eV) erstrecken.

Eine endgültige Zuordnung für das Maximum bei 7,80 eV, das für E || L auf der ac-Ebene beobachtet wird (Abb. 34) ist nicht möglich. Es könnte sich um einen weiteren $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ Übergang im Molekül handeln, der zu dieser L-polarisierten Reflexionsbande Veranlassung gibt. Im Absorptionsspektrum des Dampfs würde er zur kontinuumsähnlichen Absorption oberhalb von 8 eV beitragen.

DAMPF		EINKRISTALL					
		E ∥ b (001)		E ∥ M (010)		E ∥ L (010)	
		R	ε_2	R	ε_2	R	ε_2
$^1B_{1u}$	3,45	3,14[a]	3,14 (6,7) $M(^1B_{1u})$	3,13	3,15 (1,4) $M(^1B_{1u})$	3,13sh	-
		3,32[a]	3,32 (2,8)	3,29	3,27 (1,0)	3,30	3,31 (4,0) M induziert durch L
		3,51[a]	3,51 (1,3)	3,45	3,48 (0,5)	3,50	3,52 (3,6)
$^1B_{2u}$	5,24	4,55	4,58 (2,0) $L(^1B_{2u})$				4,56 (20,0) $L(^1B_{2u})$
		4,70	4,71 (1,6)	∿4,75	4,93 (1,9)	4,70	
		4,90				4,80	
$^1B_{1u}$	∿5,8 sh	5,48	5,48 (2,8) $M(^1B_{1u})$	5,55	5,56 (2,2) $M(^1B_{1u})$	4,95	
		5,90 sh	∿6,0 (2)			5,45	
						5,95sh	
$^1B_{1u}$	6,9	6,40	6,33 (3,5) $M(^1B_{1u})$	6,33	6,30 (2,1) $M(^1B_{1u})$		
				7,05 sh	∿7,0 $N(^1B_{3u})$		
$^1B_{1u}$	8,1	7,74	7,6 (2,3) $M(^1B_{1u})$	7,63	7,5 (1,8) $M(^1B_{1u})$	7,80	∿8
		9,25		9,70		9,60sh	
		∿10,4		10,65			

sh: Schulter a: L.B. Clark und M.R. Philpott, J.Chem.Phys. 53, 3790 (1970)

Tabelle 7: Lage der Maxima im Anthrazen Dampfspektrum sowie in Reflexions- und ε_2-Spektren des Einkristalls für verschiedene Polarisationsrichtungen. Bei den ε_2-Spektren sind die Zahlen in Klammern ein ungefähres Maß für die Oszillatorstärken. Die Lage der Maxima ist in eV angegeben.

Eine Interpretation der Strukturen für $\hbar\omega > 9$ eV (Abb. 34) ist schwierig. Die Abhängigkeit der Reflektivität von der Polarisationsrichtung für $\hbar\omega = 9{,}63$ eV (Abb. 33) deutet auf N-polarisierte Beiträge im Spektrum hin. Eine Ausdehnung der Reflexionsmessungen an der ac-Ebene auf Bereiche höherer Photonenenergien könnte hier weitere Informationen bringen.

Eine Zusammenfassung unserer Interpretation der Spektren gibt Tabelle 7. Sie zeigt neben den Hauptbanden des Dampfspektrums die Lagen der Reflexionsmaxima sowie die entsprechenden ε_2-Maxima mit ungefähren Angaben der Intensitäten.

Wir weisen hier noch einmal besonders auf die Tatsache hin, daß die in den Reflexionsspektren für den intensiven $^1B_{2u}$-Molekülübergang bei 5,24 eV beobachtete Kristallfeldaufspaltung von 0,15 eV in den ε_2-Spektren wesentlich geringer ist. Im Rahmen der Genauigkeit der Kramers-Kronig-Analyse ist sie kleiner als 0,05 eV. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Modellrechnungen von Kunstreich[23d]. Die Deutung der Spektren von der ab-Ebene ($\underline{E} \parallel \underline{a}$ und $\underline{E} \parallel \underline{b}$), die in älteren Arbeiten gegeben wurde (z.B. Ref. 19a) erweist sich als nicht zutreffend. Die für die ab-Ebene beobachtete große Verschiebung (Abb. 31) darf, wie bei der Diskussion der Spektren erwähnt, nicht als Davydovaufspaltung interpretiert werden. Ein Vergleich unserer Ergebnisse für senkrechten Lichteinfall auf die ac-Ebene mit Rechnungen nach der mikroskopischen Theorie von Philpott steht noch aus. Solche Rechnungen werden für die ac-Ebene für den von uns untersuchten Spektralbereich zur Zeit von Philpott durchgeführt[86].

In Abb. 39 sind die aus unseren Reflexionsmessungen berechneten Spektren $|\mathrm{Im}\hat{\varepsilon}^{-1}|$ wiedergegeben. Sie erlauben den direkten Vergleich mit Elektronenenergieverlustmessungen[23]. Der Richtung des elektrischen Feldvektors $\underline{E}$ des linear polarisierten Lichts im optischen Experiment entspricht im Elektronenenergieverlustexperiment die Richtung des Impulsübertrags $\underline{k}$. Qualitativ ergibt der Vergleich eine befriedigende Übereinstimmung. Ein quantitativer Vergleich ist nur mit den Ergebnissen von Venghaus[23b] möglich, da bei den Messungen von Kunstreich[23d] aus den gemessenen Verlustspektren nicht die Energieverlustfunktion $|\mathrm{Im}\hat{\varepsilon}^{-1}|$ berechnet werden konnte. In Abb. 39 haben wir für den Fall $\underline{E} \parallel \underline{b}$ die aus Energieverlustspektren mit $\underline{k} \parallel \underline{b}$ von Venghaus[23b] gewonnene Energieverlustfunktion zum Vergleich eingetragen. Dabei wurden wegen der Unsicherheit bei der Angabe von Absolutwerten beide Spektren im Maximum angepaßt. Dieser Vergleich zeigt deutlich, daß im optischen Experiment mehr Details aufgelöst werden und die Lage der Maxima mit größerer Genauigkeit angegeben werden kann. So fehlt z.B. im Spektrum für $\underline{k} \parallel \underline{b}$ die Struktur zwischen 4 und 6 eV sowie die Schwingungsstruktur bei 3 eV.

Die Messungen an der ab-Ebene bei verschiedenen Einfallswinkeln (Abb. 35) lassen sich noch nicht quantitativ diskutieren, weil hier eine Überlagerung verschiedener Effekte vorliegt. Die Messungen wurden mit p-polarisiertem Licht durchgeführt, bei dem der $\underline{E}$-Vektor stets in der Einfallsebene (010) senkrecht zur $\underline{b}$-Achse lag. Eine Winkeländerung bedeutet sowohl eine Änderung der $\underline{k}$-Richtung (mögliche Änderung des Einflusses longitudinaler Beiträge zur intermolekularen Wechselwirkung) als auch der Richtung des $\underline{E}$-Vektors (Änderung der Auswahlregeln) der einfallenden Strahlung bezüglich der Kristallachsen. Zusätzlich beobachtet man wie schon für $\underline{E} \parallel \underline{a}$ und senkrechten Einfall mit s-polarisiertem Licht eine Überlagerung möglicher L- und M-polarisierter Übergänge. Wir stellen jedoch fest, daß eine derartige Verschiebung der Reflexionsbanden mit Änderung des Einfallswinkels bisher noch nicht beobachtet wurde.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Anregungen der Valenzelektronen der einfachen aromatischen Kohlenwaserstoffe Benzol, Naphthalin und Anthrazen, die wichtige Grundbausteine vieler organischer Verbindungen darstellen, systematisch untersucht. Bei den Experimenten im UV und VUV im Bereich von Photonenenergien von 4 bis 35 eV (3000 Å bis 350 Å) erwies sich die Synchrotronstrahlung als äußerst nützliche Lichtquelle: bei den Absorptionsmessungen wurden auf Grund des intensiven Kontinuums der erzielbaren Auflösung von der Lichtquelle her keine Grenzen gesetzt. Weiter konnte der gesamte Spektralbereich, in dem Valenzelektronen anregbar sind, untersucht werden. Bei den Reflexionsmessungen wurde der hohe Polarisationsgrad der Strahlung für Anisotropieuntersuchungen an Moleküleinkristallen ausgenutzt.

Für die Experimente wurde ein VUV-Monochromator mit fast senkrechtem Lichteinfall in einer modifizierten Wadsworthmontierung mit nachfolgender Absorptions- bzw. Refletometerkammer aufgebaut. Ein wichtiger Vorteil dieses speziell für den Gebrauch der Synchrotronstrahlung als Lichtquelle konzipierten Instruments besteht in der Anordnung der Dispersionsebene senkrecht zur Ebene des Synchrotrons. Dieses Instrument ermöglicht bei großer Lichtstärke im Photonenenergiebereich von 4 bis 45 eV und einem hohen Grad an Polarisation der Strahlung eine Auflösung von maximal ca. 0,5 Å (entsprechend etwa 0,005 eV bei 10 eV).

Absorptionsmessungen am Dampf

Bei den Absorptionsmessungen konnten für alle drei Moleküle eine Fülle von scharfen, bisher unbekannten Banden sowie diffuse kontinuumsähnliche Absorptionsstrukturen beobachtet werden. Die komplizierten Spektren, die auf Grund der Anregungen der π- und σ-Elektronen zustande kommen, wurden eingehend diskutiert. Für die meisten relativ scharfen Absorptionsbanden konnten Zuordnungen zu bestimmten Elektronenanregungen (π-π^*-Anregungen und Rydbergserien verbunden mit Schwingungsanregungen) getroffen werden. Soweit wie möglich wurde dabei von Informationen über die Stabilität der Moleküle aus Massenspektren sowie über den elektronischen Grundzustand aus Photoelektronenspektren Gebrauch gemacht. Die Zuordnungen wurden ferner durch gruppentheoretische Überlegungen zu den Auswahlregeln untermauert. Die Diskussion der Spektren lieferte eine kritische Übersicht über die für einzelne Teilbereiche vorliegenden älteren Messungen und deren Deutung. In mehreren Fällen ließen sich dabei Diskrepanzen zwischen den früheren Messungen klären.

Der Vergleich mit Ergebnissen verschiedener halbempirischer Rechnungen zur elektronischen Struktur der mehratomigen Moleküle und ihrer Elektronenspektren zeigt, daß lediglich für Energien unterhalb von etwa 7 eV die vorliegenden Rechnungen zur

Interpretation der Valenzanregungen der Moleküle herangezogen werden können. Obwohl es als gesichert angesehen werden kann, daß ein Teil der breiten Absorptionsmaxima in den Spektren im Bereich von 10 bis 30 eV von Anregungen stärker gebundener σ-Elektronen verursacht wird, können hier zur Zeit keine genaueren Aussagen getroffen werden. Die Absorptionsspektren stellen in diesem Bereich eine Überlagerung verschiedener Absorptionsprozesse dar, wie z.B. Dissoziation, Prädissoziation und Ionisation, über die für die untersuchten Moleküle noch wenig bekannt ist.

Aus diesem Grunde wird man in Zukunft neben dem grundlegenden Absorptionsprozeß, der Aussagen über die Gesamtenergieaufnahme des Moleküls liefert, auch die Sekundärprozesse genauer studieren müssen. Das kann geschehen durch den Nachweis der Photoionen, Photoelektronen sowie den Nachweis des sekundär emittierten Lichts angeregter Molekülzustände und angeregter Ionisations- und Dissoziationsprodukte. Aus solchen Experimenten wird man genauere Informationen über den Verbleib der vom Molekül aufgenommenen Strahlungsenergie, intramolekulare Relaxationsprozesse sowie über die Rückkehr in den elektronischen Grundzustand erhalten. In diesem Zusammenhang scheint uns das Studium an einfachen, experimentell und theoretisch noch einigermaßen leicht zu handhabenden organischen Molekülen eine wichtige Vorbedingung für das nähere Verständnis komplizierter organischer und biologischer Substanzen zu sein.

Untersuchungen am Festkörper

Die Messungen an polikristallinen festen Benzolschichten zeigten im Bereich zwischen 10 und 30 eV keinen einfachen Zusammenhang mit dem Gasspektrum. Die Rydbergserien fehlten, zwischen 11 und ca. 17,5 eV wurde eine breite strukturierte Reflexionsbande beobachtet. Bei den Reflexionsmessungen an Anthrazen Einkristallen erlaubte ein speziell entwickelter Reflektometereinsatz die Aufnahme von Spektren bei beliebigem Winkel zwichen dem $\underline{E}$-Vektor und den kristallographischen Achsen mit s-polarisiertem Licht bei nahezu senkrechtem Lichteinfall. Auf diese Weise wurden erstmals Spektren von der ac-Ebene im Bereich zwischen 4 und 11 eV aufgenommen. Im Vergleich zu neuesten Energieverlustmessungen von Venghaus und Kunstreich wurden die Spektren mit wesentlich besserer Auflösung gemessen und zeigen mehr Feinstruktur. Aus den Reflexionsspektren wurden mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen für ausgezeichnete Polarisationsrichtungen (ab-Ebene $\underline{E} \parallel \underline{b}$ und ac-Ebene $\underline{E} \parallel \underline{M}$ und $\underline{E} \parallel \underline{L}$) die effektiven optischen Konstanten ε_1, ε_2 und $|\mathrm{Im}\hat{\varepsilon}^{-1}|$ berechnet. Daraus wurden Werte für die Davydov-Aufspaltung verschiedener Kristallzustände gewonnen. Auf Grund der speziellen Wahl der Polarisationsrichtungen und Kristallflächen sind

sie frei von Verfälschungen auf Grund der longitudinalen Beiträge zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung im Kristall. Die Spektren wurden ausführlich mit Hilfe des orientierten Gasmodells diskutiert. Dabei zeigten die Untersuchungen am Festkörper, daß die π-π^*-Übergänge bei 5,8; 6,9 und 8,1 eV im Molekülspektrum längs der kurzen Molekülachse polarisiert sind. Wir fanden ferner starke Anzeichen dafür, daß die ersten senkrecht zur Molekülebene polarisierten Übergänge in den Bereich zwischen 7 und 8 eV fallen. Im Rahmen der Genauigkeit der Kramers-Kronig-Analyse der Spektren ergab sich, daß die Davydov-Aufspaltung des intensiven $^1B_{2u}$-Übergangs kleiner als 0,05 eV ist. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit phänomenologischen Modellrechnungen von Kunstreich und erweist frühere Interpretationen der Reflexionsspektren von der ab-Ebene als nicht richtig. Ein Vergleich mit der mikroskopischen Theorie von Philpott für den gesamten untersuchten Spektralbereich steht noch aus. Die dazu noch erforderlichen Rechnungen werden zur Zeit von Philpott durchgeführt.

8. Anhang

8.1 Defokussierungskurven

Die Gittergleichung für das Konkavgitter bestimmt die Dispersion des Monochromators:[25]

$$(1) \qquad m \cdot \lambda = d\,(\sin\alpha - \sin\beta)$$

Die Abbildungsbedingungen bestimmen die Fokussierung:

$$(2) \qquad \frac{\cos^2\alpha}{r} + \frac{\cos^2\beta}{r_{\parallel}} - \frac{\cos\alpha + \cos\beta}{R} = 0$$

$$(3) \qquad \frac{1}{r} + \frac{1}{r_{\perp}} - \frac{\cos\alpha + \cos\beta}{R} = 0$$

Dabei sind in den Gleichungen d die Gitterkonstante, R der Gitterkrümmungsradius, m die Ordnung, r die Gegenstandsweite, $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$ sind die Bildweiten für den Fokus in bzw. senkrecht zur Dispersionsebene und λ die Wellenlänge des gebeugten Lichts. Der Eintrittswinkel α wird positiv gezählt, der Beugungswinkel β ist positiv, wenn α und β auf verschiedenen Seiten der Gitternormalen liegen.

Gleichung 2 bestimmt entscheidend die Wellenlängenauflösung des Monochromators. Gleichung 3 ist ein Maß für die Aufweitung des Bildpunktes in der Richtung senkrecht zur Dispersionsebene.

Die Fokalabstände $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$ sind wegen der in Gleichung 2 und 3 auftretenden Winkel α und β mit der Wellenlänge gekoppelt.

In Abb. 40 ist die Defokussierung, d.h. der Abstand des tatsächlichen Fokus vom ortsfesten Spalt, in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Die Abbildung zeigt die mit einem Programm von Gudat[84] berechneten Defokussierungskurven für die Exzentrizität (Abstand Gittermittelpunkt - Drehachse) $\Delta = 0$ und $\Delta = 50$ mm für das 2400 l/mm Gitter. Während sich hier durch die spezielle Wahl der Exzentrizität die Defokussierung im Spektralbereich 600 - 2400 Å kleiner als 3 mm halten läßt, ist die Defokussierung für das 1200 l/mm Gitter schon bei einer kleineren Exzentrizität von 34 mm wesentlich gegenüber einer zentrischen Drehachse (Δ=0) verbessert[84].

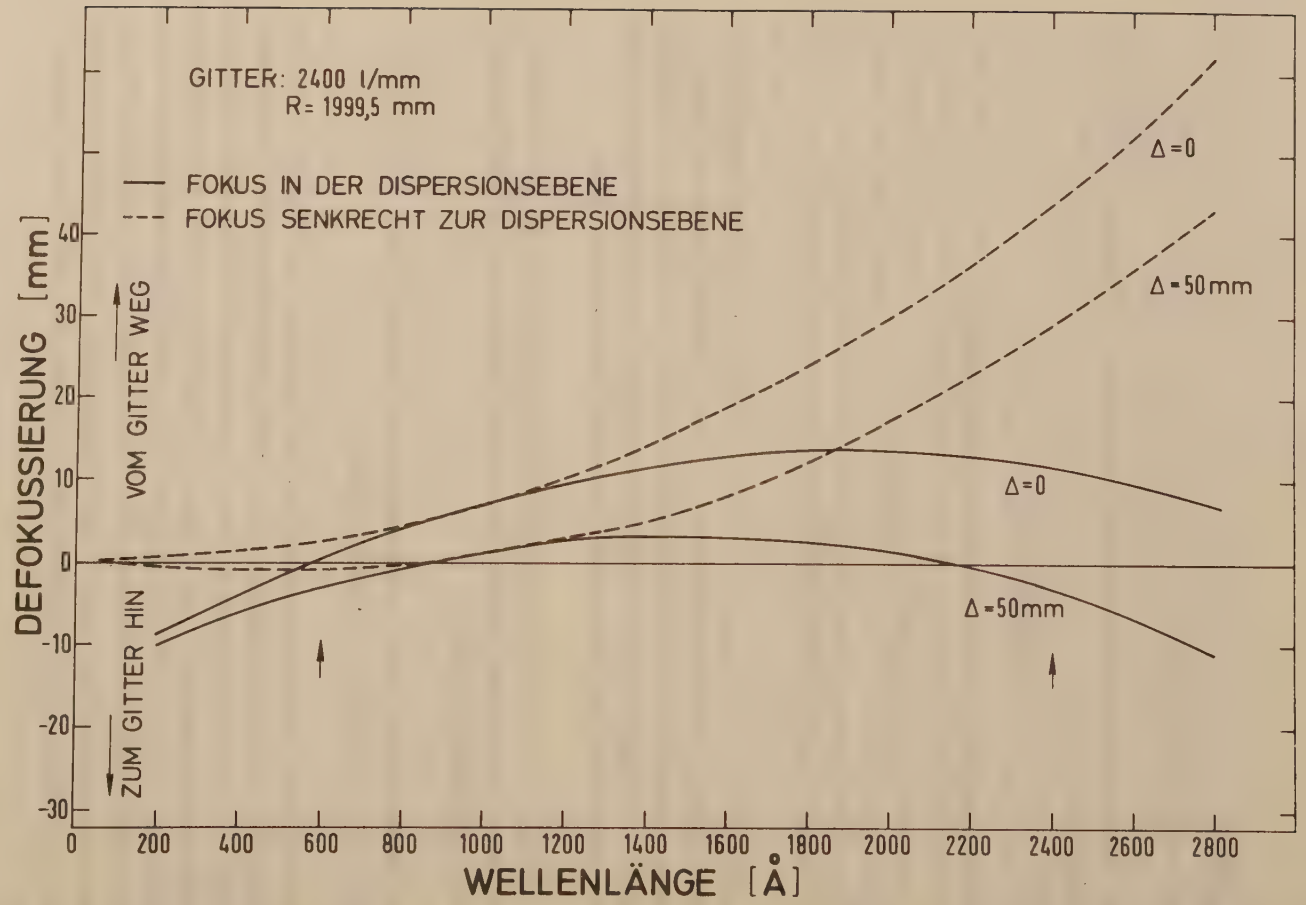


Abb. 40 Defokussierungskurven

Wie Abb. 5 zeigt, erlaubt der große Rahmen der Gitterkassette, die Halterung für kleinere Gitter so zu montieren, daß für das 1200 l/mm Gitter die kleinere Exzentrizität verwirklicht werden kann. Man kann auf diese Weise optimale Auflösungseigenschaften für verschiedene Gitter erhalten.

8.2 Primärspektren des Monochromators

Abbildung 41 zeigt als Primärspektren den Anodenstrom verschiedener Detektoren als Funktion der Wellenlänge gemessen hinter dem Austrittsspalt des Monochromators für zwei verschiedene Gitter. Die gezeigten Spektren sind jeweils im Maximum angepaßt und nicht absolut untereinander vergleichbar.

Der spektrale Verlauf eines Primärspektrums ist bestimmt durch den spektralen Verlauf der auf das Gitter auftreffenden Intensität, den Gitterwirkungsgrad, der im wesentlichen durch das Blazemaximum bestimmt wird, die Reflektivität der Gitteroberfläche sowie durch die Quantenausbeute des Detektors. Abbildung 41 zeigt jeweils den kombinierten Einfluß dieser Faktoren. Für das 2400 l/mm Gitter (vgl. Tabelle 1) mit einer Blaze-Wellenlänge von 304 Å ergibt sich beispielsweise ein starker Anstieg des Spektrums ab ca. 250 Å. Das Blaze-Maximum tritt nur als Schulter in der steilen Flanke des Maximums bei ca. 400 Å auf. Dieses Maximum wird durch ein Maximum in der Reflektivität des Goldes - Maxima der Goldreflektivität finden sich bei ca. 400 Å und 550 Å [85] - verursacht. Der Einfluß des spektralen Verlaufs der auf das Gitter auftreffenden Intensität ist beim Vergleich der Kurven 1 und 3 zu erkennen. Nach längerer Benutzung des Vorspiegels bildet sich auf diesem auf Grund der intensiven Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung ein dünner bräunlicher Film, der im kurzwelligen Spektralbereich eine geringere Reflektivität zeigt als die ursprüngliche polierte Glasoberfläche. Das entsprechende Primärspektrum zeigt deshalb im kurzwelligen Teil eine geringere Intensität verglichen mit der bei ca. 600 Å.

Ein Vergleich der Kurven 1 und 4 zeigt ferner, wie durch geeignete Wahl der Gitter in einem bestimmten Spektralbereich maximale Intensität erreichbar ist.

8.3 Gruppentheoretische Bezeichnungen für Molekülorbitale

Die Lösungen der Schrödinger Gleichung für Atome und Moleküle können entsprechend ihren Symmetrieeigenschaften klassifiziert werden. Hier wird zusammenfassend wiedergegeben, wie das mit Hilfe der Gruppentafeln für Molekülorbitale möglich ist[1,2,4]. Unsere Notation ist dabei im Einklang mit den international festgelegten Bezeichnungen[87].

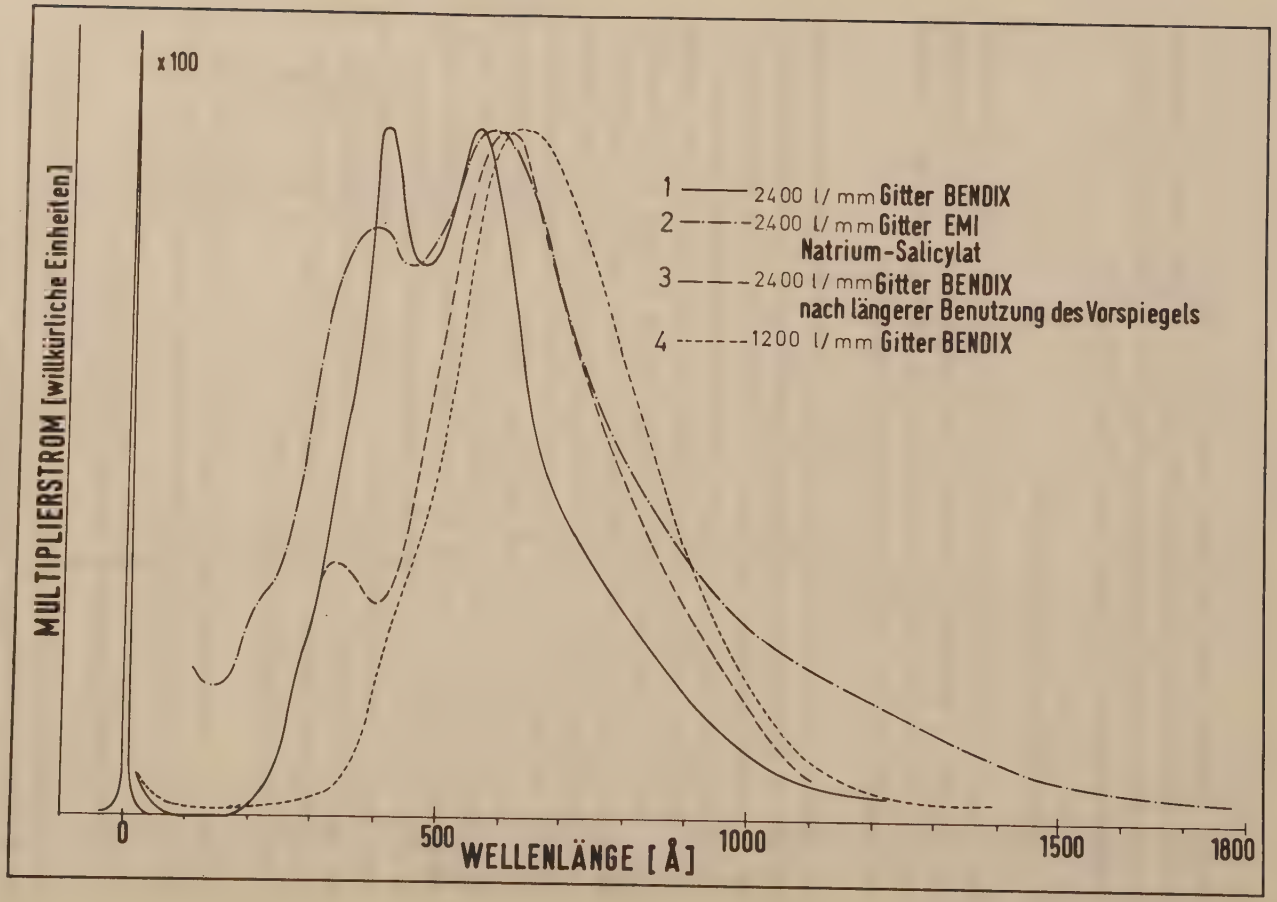


Abb. 41 Primärspektren des Monochromators

Bei einer gegebenen endlichen Zahl von Symmetrieoperationen, die das Molekül mit sich zur Deckung bringen, ist die Zahl der irreduziblen Darstellungen für die Molekülwellenfunktionen ebenso groß wie die Zahl der Klassen der Symmetrieoperationen. Die irreduziblen Darstellungen für die in dieser Arbeit benutzten Punktgruppen sind in Tabelle 8 zusammengestellt. In den verschiedenen Gruppentafeln sind die Charaktere angegeben, das heißt die Spuren der Transformationsmatrizen, die die Wirkung der Symmetrieoperationen auf die Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen beschreiben.

Die Symmetrieoperationen werden wie folgt bezeichnet:

E: Identität, d.h. Operation, die das System unverändert läßt

C_n^k: Drehung um $2\pi k/n$ um die Hauptsymmetrieachse

C_2' und C_2'': 180^o Drehungen um Achsen senkrecht zur Hauptsymmetrieachse

i: Inversion am Inversionszentrum

σ_h: Spiegelung an einer Symmetrieebene senkrecht zur Hauptdrehachse

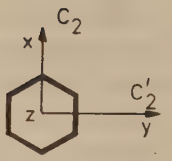
σ_v und σ_d: Spiegelung an Symmetrieebenen, die die Hauptdrehachse enthalten

S_n^k: Drehspiegelung (d.h. $\sigma_h C_n^k$) um $2\pi k/n$ um die Hauptachse

Als Beispiel sind in Abb. 1 einige Symmetrieelemente für Benzol (Punktgruppe D_{6h}) sowie für Anthrazen (D_{2h}) angegeben. Die wichtigsten Regeln für die Bezeichnung der irreduziblen Darstellungen (ID) sind:

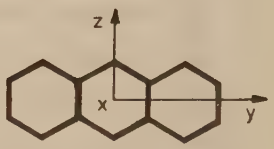
1. Eindimensionale ID mit reelen Charakteren werden mit A oder B bezeichnet, zweidimensionale ID mit E und dreidimensionale ID mit T.
2. A bezeichnet eindimensionale ID, die symmetrisch bezüglich einer Drehung $2\pi/n$ um die Hauptdrehachse C_n sind, B bezeichnet die ID, die antisymmetrisch bei Drehungen um diese Achse sind.
3. Indexzahlen an den Buchstaben geben eine weitere Unterteilung. Die allgemeinen Regeln dafür sind recht umständlich. In jedem konkreten Fall geht eindeutig aus der Gruppentafel hervor, welche Bedeutung diesen Zahlen zukommt.
4. Strich und Doppelstrich werden den Buchstaben zusätzlich gegeben, um symmetrisches und antisymmetrisches Verhalten der ID bei Spiegelung an der Ebene σ_h zu kennzeichnen.
5. Wenn die Gruppe ein Inversionszentrum hat, werden die Indexbuchstaben g und u benutzt, um symmetrische und antisymmetrische Darstellungen bei Inversion zu unterscheiden.

$\mathcal{G}_{6h}$	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	1	1	−1	1	1	1	1	1	−1	−1	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	1	−1	1	1	−1	1	
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	1	−1	−1	−1	−1	
A_{2u}	1	1	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	1	1	z
B_{1u}	1	1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	1	1	
B_{2u}	1	−1	1	1	1	1	−1	1	1	1	1	−1	
E_{1u}	2	1	1	−2	0	0	−2	1	1	2	0	0	x, y
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0	



Beispiel: Benzol

$\mathcal{G}_{2h}$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	
B_{2g}	1	1	1	−1	1	−1	1	−1	
B_{3g}	1	−1	1	1	1	−1	1	1	
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	1	1	1	z
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x



Beispiel: Anthrazen

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	
A_g	1	1	1	1	
A_u	1	1	-1	-1	z
B_g	1	-1	1	-1	
B_u	1	-1	-1	1	x,y

C_{1h}	E	σ_h	
A′	1	1	x,y
A″	1	-1	z

C_2	E	C_2	
A	1	1	z
B	1	-1	x,y

Tabelle 8: Charaktertafeln

Molekülzustände werden durch irreduzible Darstellungen in Großbuchstaben bezeichnet. Für Molekülorbitale, die Eigenfunktionen zu irgendeinem effektiven Einelektronen-Hamiltonoperator sind, benutzt man kleine Buchstaben. Verschiedene MO, die zur selben irreduziblen Darstellung gehören, werden durch eine vorgestellte Zahl fortlaufend numeriert. Dabei beginnt man mit dem Orbital mit größter Ionisationsenergie (Bindungsenergie).

9. Literaturverzeichnis

1. R.P. Feynman, R.B. Leighton und M. Sands, The Feynman Lectures on Physics Vol. III, 15-7, Addison-Wesley, Reading (1965)
2. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 3 Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York (1966)
3. J.N. Murrell, Elektronenspektren organischer Moleküle, Bibliographisches Institut, Mannheim (1967)
4. H.H. Jaffè und M. Orchin, Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York (1962)
5. L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1968)
6. UV-Atlas organischer Verbindungen, Hrsg.: H.H. Perkampus, Verlag Chemie, Weinheim (1966)

7a A. Skerbele und E.N. Lassettre, J.Chem.Phys. 42, 395 (1965)
b E.N. Lassettre, A. Skerbele, M.A. Dillon und K.J. Ross, J.Chem.Phys. 48, 5066 (1968)

8a E.E. Koch, Diplomarbeit Universität München (1968)
b E.E. Koch und A. Otto, Opt.Comm. 1, 47 (1969)
c E.E. Koch und A. Otto, Chem.Phys. Letters 6, 15 (1970)

9a H. Gutfreund und W. Little, J.Chem.Phys. 50, 4478 (1969)
b J. Daniels und P. Krüger, phys.stat.sol. 43, 659 (1971)

10. A.B.F. Duncan, Rydberg Series in Atoms and Molecules, Academic Press, New York (1971)

11a A.D. Liehr, Z. Naturf. 11a, 752 (1956)
b A.D. Walsh, J.Phys. Le Radium 15, 501 (1954)

12a E.E. Koch und M. Skibowski, Chem.Phys. Letters 9, 429 (1971)
b D. Blechschmidt, R. Haensel, E.E. Koch, U. Nielsen und T. Sagawa, Chem.Phys. Letters 14,33 (1972)

13. J.L. Dehmer, J.Chem.Phys.56,19(1972)
14. L. Salem, Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, Benjamin, New York (1
15a A.U. Hazi und S.A. Rice, J.Chem.Phys. 48, 495 (1968)
b T. Betts und V. McKoy, J.Chem.Phys. 54, 113 (1971)
16. E.E. Koch, Verhandl. DPG 5/1971, 307
17. D.P. Craig und S.H. Walmsley in Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Vol. 1, 585, Hrsg.: D. Fox et al., Interscience, New York (1963)
18. A.S. Davydov, Theory of Molecular Excitons, McGraw-Hill, New York (1962)

19a D.P. Craig und P.C. Hobbins, J.Chem.Soc. 539 (1955)

b R. Silbey, J. Jortner und S.A. Rice, J.Chem.Phys. 42, 1515 (1965)

c G.A. George und G.C. Morris, Molec. Cryst. 3, 397 (1968)

d M.R. Philpott, J.Chem.Phys. 50, 5117 (1969)

20. V.M. Agranovich und V.L. Ginzburg, Spatial Dispersion in Crystal Optics and the Theory of Excitons, Interscience, London (1966)

21. D. Fox und S. Yatsiv, Phys.Rev. 108, 938 (1957)

22. G.D. Mahan, J.Chem.Phys. 41, 2930 (1964)

23a S. Kunstreich und A. Otto, Opt.Comm. 1, 45 (1969)

b H. Venghaus, Z.Phys. 239, 289 (1970)

c E.E. Koch, S. Kunstreich und A. Otto, Opt.Comm. 2, 365 (1971)

d S. Kunstreich, Dissertation Universität München (1972)

24a R. Haensel und C. Kunz, Z.Angew. Physik 23, 276 (1967)

b R.P. Godwin in Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51, 1, Hrsg.: G. Höhler, Springer, Berlin (1969)

c C. Gähwiller, F.C. Brown und H. Fujita, Rev.Sci.Instr. 41, 1257 (1970)

25. J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York (1967)

26a M. Skibowski, Dissertation Universität München (1967)

b M. Skibowski und W. Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 57, 112 (1967)

27. K. Platzöder, Dissertation Universität München (1969)

28. G. Rosenbaum, B. Feuerbacher, R.P. Godwin und M. Skibowski, J.Appl.Opt. 7, 1917 (1968)

29. D. Blechschmidt, R. Haensel, E.E. Koch, U. Nielsen und M. Skibowski, phys.stat.sol. (b) 44, 787 (1971)

30a C.E. Moore, Atomic Energy Levels, Circular Nat. Bur. Standards 467, (1949)

b R.E. Huffmann, Y. Tanaka und J.C. Larrabee, J.Chem.Phys. 39, 910 (1963)

31. J.J. Hopfield und D.G. Thomas, Phys.Rev. 132, 563 (1963)

32. D.M. Roessler, Brit.J.Appl.Phys. 16, 1359 (1965)

33a H.W. Wolff, Diplomarbeit Universität Hamburg (1972)

b K. Radler, unveröffentlicht

34a R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski und P. Schreiber, Phys.Rev. Letters 23, 1160 (1969)

b R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski und P. Schreiber, Opt.Comm. 2, 59 (1970)

c R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, N. Kosuch und M. Skibowski, Phys.Rev. Letters 25, 1281 (1971)

35a R. Haensel, E.E. Koch, N. Kosuch, U. Nielsen und M. Skibowski, Chem.Phys. Letters 9, 548 (1971)

b E.E. Koch und M. Skibowski, Chem.Phys. Letters 14, 37 (1972)

36. B. Feuerbacher, R.P. Godwin und M. Skibowski, Rev.Sci.Instr. 40, 305 (1969)

37. K.W. Benz, W. Häcker und H.C. Wolf, Z. Naturf. 25a, 657 (1970)

38. D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker und C.R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, A Handbook of the 584 Å Spectra, Wiley, New York (1970)

39. B.Ö. Jonsson und E. Lindholm, Ark. Fisik 39, 65 (1969)

40. J. Petruska, J.Chem.Phys. 34, 1120 (1961)

41. J.H. Callmon, T.M. Dunn und J.M. Mills, Proc.Roy.Soc. (London) 259A, 499 (1966)

42a W.C. Price und R.W. Wood, J.Chem.Phys. 3, 439 (1935)

b W.C. Price und A.D. Walsh, Proc.Roy.Soc. (London) 191A, 22 (1947)

43 P.G. Wilkinson, Can.J.Phys. 34, 596 (1956)

44a S.M. Bunch, G.R. Cook, M. Ogawa und A.W. Ehler, J.Chem.Phys. 28, 740 (1958)

b J.C. Person, J.Chem.Phys. 43, 2553 (1965)

c M. Yoshino, J.Takeuchi, H. Suzuki und K. Wakiya, Conference Digest of the III Int. Conf. on VUV Radiation Physics, Tokyo, Sept. 1971 1pA2-6, Hrsg.: Y. Nakai

45. K. Goto, Science of Light 11, 116 (1962)

46a V.H. Dibeler und R.M. Reese, J. Research Nat. Bureau of Standards 68A, 409 (1964)

b B. Brehm, Z. Naturf., 21a, 196 (1966)

47. M.F.A. El-Sayed, M. Kasha und Y. Tanaka, J.Chem.Phys. 34, 334 (1961)

48. E.E. Koch, unveröffentlicht

49. A.J. Kitaigorodski, Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York (1961)

50. M. Brith, R. Lubart und J.T. Steinberger, J.Chem.Phys. 54, 5104 (1971)

51a J.G. Angus und G.C. Morris, Molecular Cryst. and Liq. Cryst. 11, 309 (1970)

b B. Katz, M. Brith, B. Sharf und J. Jortner, J.Chem.Phys. 50, 5195 (1969)

52a M.W. Williams, R.A. MacRae, R.N. Hamm und E.T. Arakawa, Phys.Rev. Letters 22, 1088 (1969)

b B.L. Sowers, E.T. Arakawa und R.D. Birkhoff, J.Chem.Phys. 54, 2319 (1971)

53. A. Otto und M.J. Lynch, Aust. J. Phys. 23, 609 (1970)

54a R. Hoffmann, J.Chem.Phys. 39, 1397 (1963)

b J.M. Schulmann und J.W. Moskowitz, J.Chem.Phys. 43, 3287 (1965)

c M.D. Newton, F.P. Boer und W.N. Lipscomb, J.Am.Chem.Soc. 88, 2367 (1966)

d P.A. Clark und J.L. Ragle, J.Chem.Phys. 46, 4235 (1967)

e J.M. Schulmann und J.W. Moskowitz, J.Chem.Phys. 47, 3491 (1967)

f R.J. Buenker, J.L. Whitten und J.D. Pettke, J.Chem.Phys. 49, 2261 (1968)

55. J.A.R. Samson, Chem.Phys. Letters 4, 257 (1969)
56a L. Åsrink, O. Edqvist, E. Lindholm und L.E. Selin, Chem.Phys. Letters 5, 192 (1970)
b W.C. Price und D.G. Streets, private Mitteilung
57. A.D. Liehr und W. Moffitt, J.Chem.Phys. 25, 1074 (1956)
58. G.A. George und G.C. Morris, J.Mol.Spectr. 26, 67 (1968)
59. J.G. Angus, B.J. Christ und G.C. Morris, Aust.J.Chem. 21, 2153 (1968)
60a J. Jortner und G.C. Morris, J.Chem.Phys. 51, 3689 (1969)
b B. Sharf, Chem.Phys. Letters 8, 238 (1971)
61a R. Pariser, J.Chem.Phys. 24, 250 (1956)
b J.A. Pople, Proc. Phys. Soc. (London) A68, 81 (1955)
N.S. Ham, K. Ruedenberg, J.Chem.Phys. 25, 1 (1956)
E. Heilbronner und J.N. Murrell, Mol. Phys. 6, 1 (1963)
O.W. Adams und R.L. Miller, J.Am.Chem.Soc. 88, 404 (1966)
62. R.L. Hummel und K. Ruedenberg, J.Phys.Chem. 66, 2334 (1962)
63. O.C. Hofer und R.M. Hedges, Chem.Phys. Letters 6, 67 (1970)
64. H.B. Klevens und J.R. Platt, J.Chem.Phys. 17, 470 (1949)
65. H. Zimmermann und N. Joop, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 64, 1215 (1960)
66. E.R. Lippencott und E.J. O'Reilly, J.Chem.Phys. 23, 238 (1955)
67. J.G. Angus und G.C. Morris, Molec.Cryst. and Liq.Cryst. 11, 257 (1970)
68. J.H.D. Eland und C.J. Danby, Z.Naturf. 23a, 355 (1968)
69. R.J. Buenker und S.D. Peyerimhoff, Chem.Phys. Letters 3, 37 (1969)
70a W.A. Little, J.Chem.Phys. 49, 420 (1968)
b H. Gutfreund und W. Little, Chem.Phys. Letters 2, 589 (1968)
c H. Gutfreund und W. Little, Phys.Rev. 183, 68 (1969)
71. L.E. Lyons und G.C. Morris, J.Mol.Spectr. 4, 480 (1960)
72. J.G. Angus und G.C. Morris, J.Mol.Spectr. 21, 310 (1966)
73. C.A. Coulson, Proc.Phys.Soc. (London), 60, 257 (1948)
74. J.W. Sidman, J.Chem.Phys. 25, 115 (1956)
75. M. Pope, Scientific American 216, 87 (1967)
76. S. Kunstreich, Diplomarbeit Universität München (1968)
77. F.R. Lipsett, Can.J.Phys. 35, 284 (1957)
78a A. Matsui und Y. Ishii, J.Phys.Soc. Japan 23, 581 (1967)
b L.B. Clark, J.Chem.Phys. 51, 5719 (1969)
c L.B. Clark und M.R. Philpott, J.Chem.Phys. 53, 3790 (1970)
d L.B. Clark, J.Chem.Phys. 53, 4092 (1970)
79. B. Gotchev, Diplomarbeit Universität München (1971)

80. G. Dix, H.W. Helberg und B. Wartenburg, phys.stat.sol. (a) 5, 633 (1971)
81. R. Klucker, unveröffentlicht
82. H.L. Jetter und H.C. Wolf, phys.stat.sol. 22, K39 (1967)
83. L.E. Lyons und G.C. Morris, J.Molec.Spectr. 4, 480 (1960)
84. W. Gudat, Diplomarbeit Universität Hamburg (1970)
85. L.R. Canfield, G. Hass und W.R. Hunter, Jour. de Phys. 25, 124 (1964)
86. M.R. Philpott, private Mitteilung
87. Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules, J.Chem.Phys. 23, 1997 (1955)

Danksagung

Die Arbeit entstand in den Jahren 1969 bis 1972 innerhalb der Forschungsgruppe F 41, die am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg Experimente mit der Synchrotronstrahlung durchführt.

Den Herrn Professoren Dr. W. Rollwagen und Dr. W. Steinmann danke ich für die Ermöglichung und Förderung dieser Dissertation. Herrn Professor Dr.J. Brandmüller danke ich für seine Bereitschaft über diese Arbeit Bericht zu erstatten.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. A. Otto für die Betreuung der Arbeit. Er und Herr Dr. M. Skibowski haben mich beim Aufbau der Apparatur, bei der Durchführung der Experimente und zahlreichen Diskussionen mit Rat und Tat unterstützt. Die Zusammenarbeit mit ihnen war für mich stets anregend und lehrreich.

Aus der Zusammenarbeit mit mehreren Mitgliedern der Gruppe F41 glaube ich viel gelernt zu haben und danke allen für ihre Unterstützung. Namentlich möchte ich Herrn Dipl.-Phys. W. Gudat, Herrn Prof. Dr. R. Haensel, Herrn Dr. R. Klucker und Herrn Dipl.-Phys. K. Radler für ihre Hilfe bei speziellen Problemen Dank sagen. Frau Dr. Michel-Beyerle und Herrn Dr. Preuß (beide TU München) danke ich für die Bereitstellung und Orientierung von Anthrazen-Lösungskristallen.

Der DESY-Werkstatt gilt mein Dank für die zuverlässige und prompte Arbeit, die neben der sachkundigen Unterstützung beim Aufbau der Stahlführung und Apparatur durch die Herren U. Barwig, D. Michael und E. W. Weiner eine unerläßliche Voraussetzung für die Durchführung meiner Arbeit war.

Bei der Fertigstellung der Arbeit hat Frau E. Thumann die mühevolle Schreibarbeit durchgeführt, Frau B. Elsner, Herr W. Knaut, Frl. K. Köhler und Herr J. Schmidt haben Abbildungen und Photographien angefertigt. Allen Genannten möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen.

Lebenslauf

Am 26. Mai 1943 wurde ich, Ernst-Eckhard Koch, als drittes Kind des Dr. Ing. Ernst-Otto Koch und seiner Ehefrau Eveline, geborene van Bürck, in Preßburg geboren. Seit Ostern 1949 besuchte ich die Volksschule in Oberkirchen (Sauerland), Flierich (Kreis Unna) und in Mülheim a.d. Ruhr, wo ich im Frühjahr 1953 auf das Staatliche Gymnasium kam. Im Herbst 1958 trat ich in den altsprachlichen Zweig des Landgraf Ludwigs Gymnasiums in Giessen a.d. Lahn ein. Dort bestand ich 1962 die Reifeprüfung.
Im Sommersemester 1962 begann ich an der Universität München das Studium der Physik, bestand dort im Mai 1965 die Diplom-Vorprüfung und legte im Januar 1969 die Diplomprüfung ab. Meine Diplomarbeit mit dem Thema "Untersuchung einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe im dampfförmigen Zustand auf charakteristische Energieverluste" entstand am Lehrstuhl Prof. Dr. W. Rollwagen unter Leitung von Herrn Dr. A. Otto. Danach begann ich am gleichen Lehrstuhl mit der vorliegenden Arbeit. Seit August 1969 bin ich zum Aufbau und zur Durchführung der Experimente als Gast am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg tätig.

Im Oktober 1970 heiratete ich die Dipl.-Volkswirtin Regine Muhs.